

รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การศึกษาวัสดุดูดซึบเพื่อกำจัดสารอินทรีย์ระเหยง่ายด้วยวิธีทางเคมีคำนวณ

A Study of Adsorbent Materials for Volatile Organic Compounds Removal Using Computational Chemistry Methods

รศ.ดร. ศิริพร จึงสุทธิวงศ์

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากสำนักงบประมาณแผ่นดิน
ประจำปีงบประมาณ 2560

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย ม.อ.บ. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ
(Acknowledgement)

รายงานการวิจัยโครงการ "การศึกษาวัสดุคุณภาพเพื่อกำจัดสารอินทรีย์ระเหยง่ายด้วยวิธีทางเคมี คำนวน" เป็นงาน วิจัยที่ได้รับการสนับสนุนจากงบประมาณแผ่นดิน มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี ประจำปีงบประมาณ 2560 โดยผู้วิจัยคาดหวังว่างานวิจัยนี้ จะสามารถใช้กราฟิกแบบช่องว่างเดียวที่ถูกเจือด้วยกลุ่มอะตอมขนาด 4 อะตอมของโลหะทรายซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุคุณภาพที่ดีในการกำจัดสารอินทรีย์ระเหยง่าย

ผู้วิจัยขอขอบคุณ ดร. มนัสชัย คุณเศรษฐ์ อย่างสูงที่ช่วยให้คำปรึกษา รวมทั้งชี้แนะแนวทางในการทำวิจัยให้ความช่วยเหลือทางด้านข้อมูลความรู้ทางวิชาการ และกระบวนการคิด ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติที่เอื้อเพื่อสถานที่และเครื่องมือในการทำวิจัย และขอขอบคุณ นางสาวปริยาพร พลดร สำหรับผลการคำนวณทางด้านเคมีคำนวนเชิงคุณต้ม ขอขอบคุณ อาจารย์รวมถึงนักศึกษาที่อยู่ในกลุ่ม Computational and Theoretical Chemistry (CTC-UBU) มหาวิทยาลัยอุบลราชธานีที่ช่วยร่วมกันทำงานวิจัยชิ้นนี้ให้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี

ผู้วิจัยขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี ที่ให้การสนับสนุนให้ได้ใช้เครื่องคอมพิวเตอร์สมรรถนะสูงในการคำนวณศึกษาวัสดุคุณภาพเพื่อกำจัดสารอินทรีย์ระเหยง่ายด้วยวิธีทางเคมีคำนวน

สุดท้ายนี้ความดีอันเกิดจากการศึกษาค้นคว้าครั้งนี้ ผู้วิจัยขอมอบแด่บิดา มารดา ครู อาจารย์ และผู้มีพระคุณทุกท่านและผู้วิจัยมีความซาบซึ้งในความกรุณาอันดียิ่งจากทุกท่านที่ได้กล่าวนามมาและขอกราบขอพระคุณมา ณ โอกาสนี้

ศิริพร จึงสุทธิวงศ์

ผู้วิจัย

บทสรุปผู้บริหาร

งานวิจัยเรื่อง:

(ภาษาไทย) การศึกษาวัสดุดูดซับเพื่อกำจัดสารอินทรีย์ระเหยง่ายด้วยวิธีทางเคมีคำนวน

(ภาษาอังกฤษ) A Study of Adsorbent Materials for Volatile Organic Compounds Removal Using Computational Chemistry Methods

ผู้วิจัย: รศ.ดร. ศิริพร จึงสุทธิวงศ์

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

ประเทศไทยพบว่าทั้งในพื้นที่อุตสาหกรรมมาตราพุด กรุงเทพและปริมณฑลมีค่าสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย (Volatile Organic Compounds, VOCs) ชนิด Benzene ในบรรยากาศ เกินมาตรฐาน ซึ่งสารนี้เป็นสารอะโรเมติกไฮโดรคาร์บอนชนิดหนึ่งก่อให้เกิดโรคมะเร็งได้ งานวิจัยที่ได้ศึกษาการกำจัด VOCs อย่างกว้างขวางและพบว่าวิธีที่ง่าย มีประสิทธิภาพในการกำจัดสาร VOCs คือการใช้วิธีการดูดซับ ซึ่งส่วนใหญ่ใช้ตัวดูดซับที่เป็นโลหะออกไซด์ ดังนั้นผู้วิจัยจึงพัฒนาและออกแบบตัวดูดซับที่มีประสิทธิภาพ โดยเลือกใช้ตัวดูดซับพวกกราฟีน ซึ่งเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม อีกทั้งมีราคาถูก เพื่อที่จะเป็นข้อมูลให้หน่วยงานในประเทศไทย เช่น กรมควบคุมมลพิษ นำไปทดสอบและใช้ในภาคสนาม

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อศึกษาความเหมาะสมของโครงสร้าง ในการเจือหมู่โลหะทรานซิชันประเภทต่างๆ บนพื้นผิวกราฟีน รวมไปถึงการหาขนาดและลักษณะทางโครงสร้างที่เหมาะสมของคลัสเตอร์โลหะชนิดต่างๆ ที่มีความเสถียรในการเจือบนพื้นผิวกราฟีน

2. เพื่อศึกษาและเปรียบเทียบการดูดซับสารอินทรีย์ระเหยง่าย (VOCs) บนพื้นผิวกราฟีนที่มีการเจือด้วยหมู่โลหะทรานซิชันแบบต่างๆ พร้อมทั้งคำนวนค่าพลังงานการดูดซับของแต่ละระบบ โดยใช้รูเบี้ยบวี DFT

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- สามารถพัฒนาตัวดูดซับกราฟีนที่เจือด้วยกลุ่มอะตอมของโลหะทรานซิชันประเภทต่างๆ ได้
- พัฒนาทฤษฎีและความเข้าใจถึงความจำเพาะ (selectivity) ของตัวดูดซับกราฟีนที่เจือด้วยโลหะประเภทต่างๆ ในการดูดซับสารอินทรีย์ระเหยง่ายประเภทต่างๆ ได้
- ผลการศึกษาของโครงสร้างวิจัยชิ้นนี้ จะสามารถนำมาใช้เพื่อคัดกรอง (screening) ชนิดของตัวดูดซับที่จะมีการพัฒนาชิงงานในระดับห้องปฏิบัติการจริง เพื่อช่วยในการออกแบบพัฒนาวัสดุดูดซับเพื่อกำจัดสาร VOCs ที่มีประสิทธิภาพสูงพอกลางห้องทดลอง
- ได้แนวคิดที่เชี่ยวชาญทั้งในการสังเคราะห์และเคมีคำนวนและสร้างความร่วมระหว่างนักวิจัยในมหาวิทยาลัยระดับภูมิภาค
- มีผลงานวิจัยตีพิมพ์และเผยแพร่ในวารสารระดับนานาชาติ

จากการศึกษาการดูดซับสารอินทรีย์ระเหยง่าย (VOCs) 5 ชนิด ได้แก่ benzene, furan, pyrrole, pyridine, and thiophene บนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยว (SDG) ที่เจือด้วยโลหะtransition metal (TM) สี่ชนิด คือ แพลเลเดียม (Pd), แพลทินัม (Pt), ทองคำ (Au), และเงิน (Ag) พบว่า TM ทั้งสี่ชนิดสามารถยึดจับได้ดีบน SDG ส่งผลให้โลหะtransition metal นี้มีศักยภาพที่จะใช้เป็นโลหะสำหรับเจือลงบน SDG เพื่อใช้เป็นตัวดูดซับสาร VOCs นอกจากนั้นแล้วยังพบว่า SDG ที่เจือด้วยกลุ่มอะตอมขนาดสี่อะตอมของ TM สามารถดูดซับสาร VOCs ได้ดีโดยลำดับในการดูดซับเป็นดังนี้ Pt₄-SDG > Pd₄-SDG > Au₄-SDG > Ag₄-SDG โดย pyridine เป็นสาร VOCs ที่สามารถดูดซับได้ดีที่สุดบนตัวดูดซับทุกชนิด โดยมีค่าพลังงานการดูดซับสูงถึง -2.11 eV การคำนวนพบว่าอันตรกิริยาการดูดซับที่เกิดขึ้นมี 2 ชนิด คือ X-Interaction (X-Int) โดยอันตรกิริยาการดูดซับจะเกิดขึ้นระหว่าง heteroatom ของวง VOC กับ TM และอันตรกิริยาการดูดซับแบบ C-Interaction (C-Int) โดยอันตรกิริยาการดูดซับจะเกิดขึ้นระหว่าง C atom ของวง VOC กับ TM โดยกราฟีนของ benzene, furan, และ pyrrole อันตรกิริยาการดูดซับจะเป็นแบบ C-Int ซึ่งแตกต่างกับ pyridine and thiophene ที่จะเกิดการดูดซับแบบ X-Int จากการศึกษาการการดูดซับสาร VOCs บน SDG ที่เจือด้วยโลหะtransition metal พบว่า SDG ที่เจือด้วย TM ทั้งสี่ชนิดสามารถดูดซับสาร VOCs ได้ดี

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ เรากำกขาการดูดซับสารอินทรีย์ระเหยง่ายบนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยว (single vacancy graphene) ที่เจือด้วยโลหะtransition ที่แตกต่างกัน 4 ชนิด ได้แก่ แพลเลตเตียม (Pd), แพลทินัม (Pt), ทองคำ (Au) และเงิน (Ag) โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น (Density Functional Theory) ซึ่งโลหะแต่ละชนิดถูกเจือลงบนกราฟีนชนิดช่องว่างเดี่ยวเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของตัวดูดซับให้สามารถดูดซับได้ดีที่สุด ภูมิท้อง โดยโครงสร้างตัวดูดซับที่ได้นั้นจะถูกนำไปดูดซับสารอินทรีย์ระเหยง่ายกลุ่ม organosulfur (thiophene), organonitrogen (pyrrole, pyridine), organooxygen (furan) และ benzene จากผลการคำนวณพบว่า Pd, Pt, Au และ Ag มีความเหมาะสมสำหรับใช้ในการเจอบนพื้นผิวกราฟีนชนิดช่องว่างเดี่ยว นอกจากนั้นยังพบว่ากราฟีนชนิดช่องว่างเดี่ยวที่เจือด้วยกลุ่มอะตอมขนาด 4 อะตอมของโลหะtransition (tetrahedral and square planar) สามารถดูดซับสารอินทรีย์ระเหยง่ายชนิด pyridine ได้ดีที่สุดบนพื้นผิwt ตัวดูดซับ ลำดับพลังงานการดูดซับของ pyridine บนพื้นผิwt ตัวดูดซับเป็นดังนี้ Pt_4 (-2.11 eV) > Pd_4 (-2.05 eV) > Ag_4 (-1.53 eV) > Au_4 (-1.87 eV) งานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่ากราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวที่ถูกเจือด้วยกลุ่มอะตอมขนาด 4 อะตอมของโลหะtransition สามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุดูดซับที่ดีในการกำจัดสารอินทรีย์ระเหยง่าย

Abstract

The aim of this work is to investigate the adsorption of volatile organic compounds (VOCs) on transition metal (TM) doped single vacancy graphene (SDG) by using density functional theory (DFT) calculation. To facilitate the adsorption of VOCs under ambient conditions, various TM species such as Pd, Pt, Ag and Au were decorated on the SDG surface to increase the efficiency of adsorbent. Adsorption energies were calculated for organosulfur (thiophene), organonitrogen (pyrrole, and pyridine), organooxygen (furan) and benzene. Calculation results showed that the Pd, Pt, Au and Ag cluster are suitable for decorating SDG surface, which can be adsorbed stably on the surface. In case of VOCs adsorption, the adsorption strength of VOCs adsorption especially pyridine on the TM cluster (tetrahedral and square planar) doped SDG surface are Pt_4 (-2.11 eV) > Pd_4 (-2.05 eV) > Ag_4 (-1.53 eV) > Au_4 (-1.87 eV). Our study has indicated that TM doped SDG is a suitable adsorbent material for VOCs removal

สารบัญ

	หน้า
บทสรุปผู้บริหาร	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	III
บทคัดย่อภาษาไทย	III
สารบัญ	IV
สารบัญตาราง	VI
สารบัญรูปภาพ	VII
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ	IX
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 กระบวนการดูดซับ (Adsorption Process)	4
2.1.1 กลไกของกระบวนการดูดซับ	4
2.1.2 ประเภทของการดูดซับ	4
2.2 เคมีคอมพิวเตอร์	5
2.2.1 การคำนวณทางเคมีความต้ม	6
2.2.1.1 สมการคลื่น (Wave function)	6
2.2.1.2 Variation Theorem	8
2.2.1.3 Density functional theory (DFT)	9
2.3 การทบทวนผลงานวิจัย และทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง (Literature review)	12
บทที่ 3 วิธีการทดลอง	19
3.1 อุปกรณ์และซอฟแวร์ที่ใช้ในงานวิจัย	19
3.2 ระเบียบวิธีวิจัย	20
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง	24
4.1 การศึกษาพื้นผิวกราฟฟินแบบช่องว่างเดี่ยวที่เจือด้วยอะตอมโลหะทรานซิชัน	24
4.1.1 การศึกษาค่าพลังงานการยึดเหนี่ยว (Binding Energy)	24
4.1.2 การศึกษาค่าพลังงานการดูดซับ (Adsorption Energy) ของสารอินทรีย์	26
ระ夷ง่าย	

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.2 การศึกษาพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวที่เจือด้วยกลุ่มอะตอมโลหะทรานซิชัน (4 อะตอม)	35
4.2.1 การศึกษาค่าพลังงานการยึดเหนี่ยว (Binding Energy)	35
4.2.2 การศึกษาค่าพลังงานการดูดซับ (Adsorption Energy) ของสารอินทรีย์ระเหยง่าย	39
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	48
5.1 การศึกษาพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวที่เจือด้วยอะตอมโลหะทรานซิชัน	48
5.2 การศึกษาพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวที่เจือกลุ่มอะตอมโลหะทรานซิชัน	48
บรรณานุกรม	50
ภาคผนวก	52
ประวัตินักวิจัย	53
บทความสำหรับการเผยแพร่	61

สารบัญตาราง

		หน้า
ตารางที่ 4.1	โครงสร้างและพลังงานในการยึดเหนี่ยว (E_b) ระหว่างอะตอมโลหะทรานซิชันกับพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยว	29
ตารางที่ 4.2	โครงสร้างและพลังงานในการดูดซับสารอินทรีย์ระเหยง่าย (E_{ads}) บนโลหะแพลเลติมที่เจอบนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยว	31
ตารางที่ 4.3	โครงสร้างและพลังงานในการดูดซับสารอินทรีย์ระเหยง่าย (E_{ads}) บนโลหะแพลทินัมที่เจอบนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยว	32
ตารางที่ 4.4	โครงสร้างและพลังงานในการดูดซับสารอินทรีย์ระเหยง่าย (E_{ads}) บนโลหะทองคำที่เจอบนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยว	33
ตารางที่ 4.5	โครงสร้างและพลังงานในการดูดซับสารอินทรีย์ระเหยง่าย (E_{ads}) บนโลหะเงินที่เจอบนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยว	34
ตารางที่ 4.6	โครงสร้างและพลังงานในการยึดเหนี่ยว (E_b) ระหว่างกลุ่มอะตอมโลหะทรานซิชันกับพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยว	41
ตารางที่ 4.7	โครงสร้างและพลังงานในการดูดซับสารอินทรีย์ระเหยง่าย (E_{ads}) บนกลุ่มอะตอมโลหะแพลเลติมที่เจอบนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยว	44
ตารางที่ 4.8	โครงสร้างและพลังงานในการดูดซับสารอินทรีย์ระเหยง่าย (E_{ads}) บนกลุ่มอะตอมโลหะแพลทินัมที่เจอบนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยว	45
ตารางที่ 4.9	โครงสร้างและพลังงานในการดูดซับสารอินทรีย์ระเหยง่าย (E_{ads}) บนกลุ่มอะตอมโลหะทองคำที่เจอบนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยว	46
ตารางที่ 4.10	โครงสร้างและพลังงานในการดูดซับสารอินทรีย์ระเหยง่าย (E_{ads}) บนกลุ่มอะตอมโลหะเงินที่เจอบนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยว	47

สารบัญรูปภาพ

	หน้า
รูปที่ 2.1 ค่าพลังงานในการดูดซับบนชีนบันพื้นผิวของโลหะทรานซิชันชนิดต่างๆ	12
รูปที่ 2.2 พลังงานการดูดซับ benzene, thiophene และ pyridine บนพื้นผิวของทอง และทองแดง	13
รูปที่ 2.3 การดูดซับ benzene pyridine และ pyrazine บนพื้นผิวทองแดงชนิด 110	13
รูปที่ 2.4 โครงสร้างของ (a) dibenzothiophene และ (b) 4,6-dimethylbenzothiophene	14
รูปที่ 2.5 การดูดซับธาตุอิสระต่างๆ ในสภาวะแก๊สบนพื้นผิวของกราฟีน และค่าพลังงาน การดูดซับของแต่ละระบบในหน่วย eV	14
รูปที่ 2.6 พื้นผิวของกราฟีนชนิดต่างๆ ที่เจือด้วยอะตอมแพลเลเดียม (a) Pristine graphene, (b) B-doped, (c) SV, (d) 585 DV และ (e) 555-777 DV	15
รูปที่ 2.7 แสดงการยึดเกาะของแพลเลเดียมอะตอมบนพื้นผิวกราฟีนแบบปกติ (10,0) zigzag SWCNT และ (5,5) armchair SWCNT	16
รูปที่ 2.8 การดูดซับ thiophene บนท่อนาโนทิวบ์แบบผนังเดี่ยว	16
รูปที่ 2.9 การดูดซับ thiophene บนกราฟีน	17
รูปที่ 2.10 ก. การดูดซับแก๊สไฮโดรเจนบนกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวที่เจือด้วยกลุ่มอะตอม แพลเลเดียมขนาด 1-4 อะตอม ข. กราฟแสดงการเปรียบเทียบค่าพลังงานการดูด ซับแก๊สไฮโดรเจนบนกราฟีนปกติและกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยว	17
รูปที่ 2.10 การดูดซับ m-xylene บน defect graphene ที่เจือด้วย tetramer cluster ของ (a) Pt ₄ , Pd ₄ , Au ₄ , Ag ₄	18
รูปที่ 3.1 โปรแกรม Material Studio 5.5	19
รูปที่ 3.2 โปรแกรม Putty	19
รูปที่ 3.3 โปรแกรม Word และ Paint	19
รูปที่ 3.4 โปรแกรม Excel (ซ้าย) และ Origin (ขวา)	20
รูปที่ 3.5 กลุ่มอะตอมโลหะทรานซิชัน (TM): รูปด้านซ้ายแสดง geometry แบบ Tetrahedral และด้านขวาแสดง geometry แบบ Square planar	20
รูปที่ 3.6 กราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวที่เจือด้วยอะตอมหรือกลุ่มอะตอมโลหะทรานซิชัน (TM/SDG), พื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยว (SDG) และอะตอมหรือกลุ่มอะตอม โลหะทรานซิชัน (TM)	21
รูปที่ 3.7 โครงสร้างด้านบน และด้านล่าง การวางแผนโลเกลกุล VOCs ขนาดกับระนาบพื้นผิว กราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยว (โนมด A)	22
รูปที่ 3.8 โครงสร้างด้านบน และด้านล่าง การวางแผนโลเกลกุล VOCs ตั้งฉากกับระนาบพื้นผิว กราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยว (โนมด A)	22

สารบัญรูปภาพ

	หน้า
รูปที่ 3.9 โครงสร้างด้านบน และด้านล่าง การวางแผนเมเลกุล VOCs ตั้งจากกับระบบน้ำพื้นผิว กราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยว (โนมด A)	22
รูปที่ 3.10 การคัดซับสาร VOCs บนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวที่เจือด้วยโลหะทราน ชิชัน (TM/SDG + VOCs), พื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวที่เจือด้วยโลหะ ทรานชิชัน (TM/SDG) และเมเลกุล VOCs	23
รูปที่ 4.1 โครงสร้างด้านบน และด้านล่าง การวางแผนเมเลกุล VOCs ขนาดกับระบบน้ำพื้นผิว กราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยว	26
รูปที่ 4.2 โครงสร้างด้านบน และด้านล่าง การวางแผนเมเลกุล VOCs ตั้งจากกับระบบน้ำพื้นผิว กราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยว	26
รูปที่ 4.3 ความหนาแน่นอิเล็กตรอนในแต่ละระดับพลังงานของการคัดซับสาร VOCs บน พื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวที่เจือด้วยอะตอมทองคำ	32
รูปที่ 4.4 โครงสร้างของ pyridine (ซ้าย) และ pyrrole (ขวา)	33
รูปที่ 4.5 การเกิด hybridization ของอะตอมในໂຕเรຈນ	33
รูปที่ 4.6 ความหนาแน่นอิเล็กตรอนในแต่ละระดับพลังงานของการคัดซับสาร VOCs บน พื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวที่เจือด้วยอะตอมโลหะทรานชิชัน	34
รูปที่ 4.7 การเจือกกลุ่มอะตอมขนาด 4 อะตอมของโลหะทรานชิชันบนพื้นผิวกราฟีนแบบ ช่องว่างเดี่ยว ชนิด A มีโครงสร้างแบบ tetrahedral (ซ้าย) และชนิด B มี โครงสร้างแบบ square planar	36
รูปที่ 4.8 โครงสร้างของกลุ่มอะตอมโลหะทรานชิชันขนาด 4 อะตอม ชนิด A มีโครงสร้าง แบบ tetrahedral (ซ้าย) และชนิด B มีโครงสร้างแบบ square planar	36
รูปที่ 4.9 โครงสร้างด้านบน และด้านล่าง การวางแผนเมเลกุล VOCs ขนาดกับระบบน้ำพื้นผิว กราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยว	39
รูปที่ 4.10 โครงสร้างด้านบน และด้านล่าง การวางแผนเมเลกุล VOCs ตั้งจากกับระบบน้ำพื้นผิว กราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยว	39
รูปที่ 4.11 ความหนาแน่นอิเล็กตรอนในแต่ละระดับพลังงานของการคัดซับสาร VOCs บน พื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวที่เจือด้วยกลุ่มอะตอมแพลทินัมชนิด A	45
รูปที่ 4.12 โครงสร้างของ pyridine (ซ้าย) และ pyrrole (ขวา)	46
รูปที่ 4.13 การเกิด hybridization ของอะตอมในໂຕเรຈນ	46
รูปที่ 4.14 ความหนาแน่นอิเล็กตรอนในแต่ละระดับพลังงานของการคัดซับ pyridine บน พื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวที่เจือด้วยกลุ่มอะตอมโลหะทรานชิชัน	47

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

คำย่อ	คำเต็ม
DFT	Density functional theory
\hat{H}	Hamiltonian operator
\hat{T}	Kinetic energy
\hat{U}	Electron-electron interaction energy
\hat{V}	Potential energy
T	Kinetic energy
V_{ext}	Interaction of electrons with the external potential
V_{ee}	The electron-electron interaction
$(\rho(r))$	The electron density
VOCs	Volatile Organics Compunds
SDG	Single vacancy grapheme
TM/SDG	Single vacancy graphene surface doped transition metal
TM	Transition metal
E_b	Binding energy
E_{ads}	Adsorption energy
PDOS	Partial density of states
PW91	Perdew–Wang 91 functional
GGA	Generalized gradient approximation

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย

สารอินทรีย์ระเหยง่าย (Volatile Organic Compounds: VOCs) เป็นสารประกอบจำพวกไฮโดรคาร์บอนที่อาจจะมีรากอื่นเจือปนเข่น ออกซิเจน พลูอโอล ไซเลฟอร์ ไบรไมต์ หรือในโครงสร้างโดยจะเกิดเป็นโครงสร้างที่มีสายโซ่ (aliphatic) หรือแบบวง (aromatic) ในลักษณะต่างๆ รวมไปถึงสารกลุ่มอัลดีไฮด์ แอลกออล และค์ตัน VOCs¹ สามารถระเหยกลা�ຍเป็นไอได้ง่ายที่อุณหภูมิห้อง โดยมีความดันไอมากกว่า 0.14 mm/Hg ณ อุณหภูมิห้อง VOCs มักเป็นตัวทำลายที่ดีและมีขนาดโมเลกุลไม่ใหญ่นัก โดยมีอะตอมคาร์บอนเป็นส่วนประกอบอยู่ประมาณ 2-12 อะตอม VOCs ที่พบในชั้นบรรยากาศมักเกิดจากการกิจกรรมของมนุษย์ เช่น การเผาไหม้ของเชื้อเพลิงฟอสซิล ถ่านหิน และกําชธรรมชาติ หรือการใช้เป็นตัวทำลายในโรงงานอุตสาหกรรมทางเคมีต่างๆ แหล่งกำเนิด VOCs ที่สำคัญ ได้แก่ โรงงานอุตสาหกรรม โรงงานเคมี รถยนต์และการขนส่ง อุตสาหกรรมสี โรงงานเฟอนิเจอร์ โรงไฟฟ้าจากถ่านหิน เชื้อเพลิงฟอสซิล หรือ กําชธรรมชาติ อุตสาหกรรมการเคลือบผิวสุดต่างๆ เป็นต้น สาร VOCs ที่สะสมไว้มากและยาวนาน จะมีผลกระทบทางชีวภาพและเป็นอันตรายต่อสุขภาพ โดยแบ่งสาร VOCs ออกตามลักษณะของโมเลกุล เป็น 2 กลุ่มใหญ่ ๆ คือ^{2,3}

1. Non-chlorinated VOCs หรือ Non-halogenated hydrocarbons ได้แก่ กลุ่มสาร VOCs ที่ไม่มีราดคลอรีนหรือยาโลเจนในโมเลกุล ได้แก่ aliphatic hydrocarbons เช่น fuel oils, gasoline, hexane, industrial solvents, alcohols, aldehydes, ketone และกลุ่มสาร aromatic hydrocarbons เช่นสารตัวทำลาย ได้แก่ toluene, benzene, ethylbenzene, xylenes, styrene, phenol เป็นต้น สาร VOCs กลุ่มนี้เกิดจากสิ่งแวดล้อม การเผาไหม้กองขยะ พลาสติก วัสดุ สารตัวทำลาย สีทาวสต์ เป็นต้น

2. Chlorinated VOCs หรือ Halogenated hydrocarbons ได้แก่ กลุ่มไฮโดรคาร์บอนระเหยที่มีราดคลอรีนในโมเลกุล เช่น 1,1,1,2-tetrachloroethane, 1,1,1-trichloroethane, 1,1-dichloromethane, 1,2,2-trifluoroethane, bromoform, methylene chloride, vinyl chloride and vinylidene chloride เป็นต้น สารกลุ่มchlorinated VOCs จะมีความเป็นพิษและเสียร้ายตัวในสิ่งแวดล้อมมากกว่าสาร VOCs กลุ่ม non-chlorinated VOCs เพราะมีโครงสร้างที่มีพันธะระหว่างคาร์บอนและราดกลุ่มยาโลเจนที่ทนทานมาก ยากต่อการสลายตัวในธรรมชาติทางชีวภาพ ทางกายภาพ หรือโดยทางวิธีเคมีทั่วไป มีความคงตัวสูงและสะสมได้นาน สลายตัวทางชีวภาพได้ยาก กระบวนการทำงานของสารพันธุกรรม หรือ ยับยั้งปฏิกิริยาชีวเคมีในเซลล์ และมีฤทธิ์ในการก่อมะเร็ง หรือกระตุ้นการเกิดมะเร็งได้

ด้วยคุณสมบัติที่ระเหยง่ายของ VOCs มักหาให้ VOCs มีกึ่นที่เด่นชัด และเกิดเป็นมลภาวะทางกึ่นได้ชัดสำหรับมนุษย์ ทำให้อุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องกับ VOCs มักจะถูกห้ามเรียนจากชุมชนอยู่เสมอ นอกจากนี้แล้ว VOCs ยังมีผลกระทบอย่างมากต่อสุขภาพของมนุษย์และสัตว์ต่างๆ ซึ่งก่อให้เกิดอาการเจ็บป่วย โดยเฉพาะโรคทางเดินหายใจได้หลายประเภท นอกจากนี้แล้วสาร VOCs บางตัวยังเป็นสารก่อโรคมะเร็งร้ายแรงชนิดหนึ่ง ทำลายระบบภูมิคุ้มกันของร่างกาย และอาการทางการตกร่างกายอย่างรุนแรง เช่น การง่วงนอน การวิงเวียนศีรษะ ซึมเศร้า หรือหมดสติได้ เป็นต้น รวมไปถึงผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม โดย VOCs หล่ายังเป็นกําลังสำคัญในการก่อให้เกิดภาวะเรือนกระจก (Greenhouse effect) อีกด้วย^{4,5}

จะเห็นได้ว่า VOCs มีผลเสียต่อสุขภาพและสิ่งแวดล้อม และยาที่จะควบคุมกลไกในการเกิดสาร VOCs จากกระบวนการและกิจกรรมต่างๆ โดยเฉพาะจากโรงงานไฟฟ้า และโรงงานอุตสาหกรรม ดังนั้น จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องมีการกำจัดหรือดูดซับ VOCs ออกจากอากาศของโรงงานก่อนที่จะถูกปล่อยออกไปสู่ชั้นบรรยากาศ ในปัจจุบันตัวดูดซับที่นิยมใช้กันมากคือถ่านกัมมันต์^{6,7} (activated carbon) ซึ่งมีลักษณะโครงสร้างทางเคมีเป็นกราไฟต์ที่ໄວต่อการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งแต่ละชั้นของกราไฟต์ (graphite) จะประกอบไปด้วยกราฟีน (graphene)⁸⁻¹⁰ ซึ่งเป็นวัสดุที่ประกอบด้วยชั้นเดียวของอะตอมคาร์บอนที่จัดเรียงตัวในระนาบสองมิติ (2D) ที่มีลักษณะเป็นโครงข่ายแบบผึ้ง (Honeycomb) มีความแข็งแรงมากแต่มีน้ำหนักเบา มีรูพรุนและพื้นที่ผิวสูง มีความสามารถในการดูดซับแร่ธาตุหรือสารประกอบต่างๆ ได้ดี และในปัจจุบันได้มีการประยุกต์ใช้ถ่านกัมมันต์ที่มีการเจือหมูโลหะทรานซิชันหรือตกแต่งด้วยธาตุหมู่ต่างๆเพิ่มเติม ให้กลไยเป็นตัวดูดซับแร่ธาตุ หรือสารประกอบที่มีประสิทธิภาพสูงได้มาก many อย่างไรก็ตาม เนื่องจากความหลากหลายทางเคมีของสาร VOCs แต่ละชนิด ทำให้การเลือกตัวดูดซับที่มีความจำเพาะ (selectivity) ต่อ VOCs ประเภทต่างๆ มีความสำคัญต่อการเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัด VOCs เป็นอย่างมาก

ในการศึกษาวิจัยครั้งนี้ จะทำการศึกษาตัวดูดซับประเภทกราฟีนที่มีการเจือ (doping) โลหะทรานซิชันชนิดต่างๆ เพื่อศึกษาผลของการเจือหมูโลหะที่ต่างกันต่อประสิทธิภาพในการดูดซับสาร VOCs ชนิดต่างๆ 5 ชนิด ได้แก่ benzene pyridine pyrrole thiophene และ furan ด้วยวิธีทางเคมีคำนวณที่มีความแม่นยำสูง ได้แก่ วิธี Density Functional Theory ซึ่งผลการศึกษาของงานวิจัยชิ้นนี้ จะสามารถนำมาใช้เพื่อคัดกรอง (screening) ชนิดของตัวดูดซับที่จะมีการพัฒนาขึ้นในระดับห้องปฏิบัติการจริง เพื่อช่วยในการออกแบบพัฒนาวัสดุดูดซับเพื่อกำจัดสาร VOCs ที่มีประสิทธิภาพสูงพอสำหรับการนำไปใช้ในภาคสนามต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาความเหมาะสมของโครงสร้างในการเจือหมูโลหะทรานซิชันประเภทต่างๆลงบนพื้นผิวกราฟีน รวมไปถึงการหาขนาดและลักษณะทางโครงสร้างที่เหมาะสมของคลัสเตอร์โลหะชนิดต่างๆที่มีความเสถียรในการเจือนบนพื้นผิวกราฟีน

1.2.1 เพื่อศึกษาและเปรียบเทียบการดูดซับสารอินทรีย์ระหว่างๆ (VOCs) บนพื้นผิวกราฟีนที่มีการเจือด้วยหมูโลหะทรานซิชันแบบต่างๆ พร้อมทั้งคำนวณค่าพลังงานการดูดซับของแต่ละระบบ โดยใช้ระเบียบวิธี DFT

1.3. ขอบเขตของการวิจัย

ทำการศึกษาการดูดซับสารอินทรีย์ระหว่างๆ (VOCs) บนพื้นผิวกราฟีนที่เจือด้วยโลหะทรานซิชันชนิดต่างๆ โดยการเจือโลหะ 4 ชนิด ได้แก่ แพลทินัม แพลเลเดียม เงิน และทอง แล้วนำไปดูดซับสาร VOCs 5 ชนิด คือ benzene pyridine pyrrole thiophene และ furan จากนั้นเปรียบค่าพลังงานการดูดซับที่ได้จากผลการคำนวณกับค่าพลังงานการดูดซับที่ได้จากการทดลองหรืองานวิจัยก่อนหน้า เพื่อที่จะพิจารณาหาตัวดูดซับที่เหมาะสมที่สุดในการกำจัด VOCs ผลงานงานวิจัยสามารถใช้เป็นแนวทางสำคัญในการออกแบบและพัฒนาไมโครกริดตัวดูดซับสาร VOCs เพื่อให้หน่วยงานที่สนใจสามารถนำผลงานวิจัยไปพัฒนาและประยุกต์ใช้ในทางอุตสาหกรรมได้

1.4. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.4.1 สามารถพัฒนาตัวคุณลักษณะของตัวเองให้มีความสนใจในสิ่งที่ต้องการและมีความสามารถในการตัดสินใจอย่างดี
- 1.4.2 พัฒนาทักษะและความเข้าใจเรื่องความจำเพาะ (selectivity) ของตัวคุณลักษณะที่ต้องการให้มากขึ้น
- 1.4.3 มีความรู้ความชำนาญทางด้านการศึกษาทางทฤษฎีบนพื้นฐานของการคำนวณคอมьюนิตี้และการเข้าใจการศึกษาทางทฤษฎีมากยิ่งขึ้น

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 กระบวนการดูดซับ (Adsorption Process)

การดูดซับเป็นกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการสะสมตัวของสาร หรือความเข้มข้นของสารที่บริเวณพื้นผิว หรือระหว่างผิวหน้า (Interface) กระบวนการนี้สามารถเกิดที่บริเวณผิวสัมผัสระหว่าง 2 สภาพได ๆ เช่น ของเหลวกับของเหลว ก้าชกับของเหลว ก้าชกับของแข็ง หรือของเหลวกับของแข็ง โดยไม่เลกุลหรือคอลลอยด์ ที่ถูกดูดจับเรียกว่าสารถูกดูดซับ (Adsorbate) ส่วนสารที่ทำหน้าที่ดูดซับเรียกว่า สารดูดซับ (Adsorbent)¹¹

2.1.1 กลไกของการดูดซับ

การดูดซับ (Adsorption) เป็นกระบวนการกักพำนักระลอกสารละลายหรือสารแขวนลอยขนาดเล็กซึ่งละลายอยู่ในน้ำให้อยู่บนผิวของสารอีกชนิดหนึ่ง โดยที่สารละลายหรือสารแขวนลอยขนาดเล็กนี้เรียกว่า Adsorbate ส่วนของแข็งที่มีผิวเป็นที่เกาะจับของสารที่ถูกดูดซับเรียกว่า Adsorbent การดูดซับพื้นผิวนี้จะเป็นการดูดซับระหว่างสถานะ (Phase) ต่าง ๆ ทั้งสามสถานะ คือ ของเหลว (Liquid) ก้าช (Gas) และ ของแข็ง (Solid) ซึ่งมีได้ทั้งแบบ ของเหลว-ของเหลว ก้าช-ของเหลว ก้าช-ของแข็ง และของเหลว-ของแข็ง โดยในที่นี้จะพิจารณาถึงเฉพาะแบบ ของเหลว-ของแข็ง (Liquid –Solid Interface)

ในการดูดซับผิวไม่เลกุลของสารละลายหรือสารแขวนลอยก็จะถูกกำจัดออกจากน้ำ และไปเกาะติดอยู่บนตัวดูดซับ ไม่เลกุลของสารส่วนใหญ่จะเกาะจับอยู่กับผิวภายในโพรงของตัวดูดซับและมีเพียงส่วนน้อยเท่านั้นที่เกาะอยู่ที่ผิวภายนอก การถ่ายเทไม่เลกุลจากน้ำไปหาตัวดูดซับเกิดขึ้นได้จนถึงสมดุลจึงหยุด ณ จุดสมดุล ความเข้มข้นของไม่เลกุลในน้ำจะเหลือน้อยเพราไม่เลกุลส่วนใหญ่เคลื่อนที่ไปเกาะจับอยู่กับตัวดูดซับโดยใน การเกาะติดจะมี Driving Force อยู่ 2 แบบ คือ การดูดซับทางกายภาพ และการดูดซับทางเคมี

2.1.2 ประเภทของการดูดซับ

ปัจจัยสำคัญในการบอกชนิดของการดูดซับจะพิจารณาจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างไม่เลกุลที่ถูกดูดซับกับผิวของสารดูดซับถ้าแรงยึดเหนี่ยวเป็นแรงแวนเดอร์วัลส์ (Van der Waals Forces) จะเป็นการดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption) แต่ถ้าแรงยึดเหนี่ยวทำให้เกิดพันธะเคมีระหว่างไม่เลกุลที่ถูกดูดซับกับผิวของสารดูดซับจะเรียกว่า การดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption)

2.1.2.1) การดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption) เป็นการดูดซับด้วยแรงยึดเหนี่ยวระหว่างไม่เลกุลย่างอ่อนๆและเป็นแรงที่ไม่กำหนดทิศทาง เช่น แรงแวนเดอร์วัลส์ (Van der Waal force) หรือพันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bond) การดูดซับประเภทนี้มีพลังงานความร้อนของการดูดซับค่อนข้างน้อยอยู่ในช่วง 20-40 กิโลจูลต่้อมล (0.2-0.4 eV) และสามารถเกิดการผันกลับของกระบวนการได้ง่ายซึ่งเป็นข้อดี เพราะสามารถกำจัดตัวถูกดูดซับออกจากผิวของวัสดุดูดซับได้ง่าย และอาจเกิดการดูดซับแบบเชิงชั้นหลายชั้นได้ (multilayer) โดยการดูดซับชนิดนี้สามารถเกิดได้ที่อุณหภูมิปกติและจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วทันทีที่

โมเลกุลเคลื่อนที่มาสัมผัสบริเวณผิวน้ำตัวดูดซับ เนื่องมาจากตัวถูกดูดซับจะเคลื่อนที่ออกจากตัวถูกดูดซับ (desorption) ซึ่งเป็นการนำตัวดูดซับที่ใช้แล้วกลับมาใช้ใหม่อีกครั้ง

2.1.2.2) การดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption) เป็นการดูดซับที่เกิดขึ้นเมื่อตัวถูกดูดซับเกิดพันธะเคมีกับตัวดูดซับ เช่น การใช้瓦เลนต์อิเล็กตรอนร่วมกัน เป็นต้น ซึ่งจะส่งผลให้ตัวถูกดูดซับเดิมเกิดการเปลี่ยนแปลง คือ มีการทำลายและยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมหรือกลุ่มอะตอมเดิม จากนั้นจะมีการจัดเรียงอะตอมเป็นสารประกอบใหม่โดยมีพันธะเคมีซึ่งเป็นพันธะที่แข็งแรง มีพลังงานกระตุ้นเข้ามาเกี่ยวข้อง ความร้อนของการดูดซับมีค่าสูงประมาณ 50-400 กิโลจูลต่้อมล (0.5-4 eV) พันธะทางเคมีที่เกิดขึ้นเป็นแรงยึดเหนี่ยวที่มีความแข็งแรง จึงทำให้การกำจัดตัวถูกดูดซับออกจากวัสดุดูดซับทำได้ยาก เพราะองค์ประกอบที่ถูกดูดซับมีการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมีและการดูดซับเป็นแบบชั้นเดียว (monolayer)

2.1.2.3) การดูดซับแบบแลกเปลี่ยน (Exchange) เป็นการดูดซับที่เกิดขึ้นเมื่อตัวถูกดูดซับกับตัวดูดซับเป็นไอออนที่มีประจุตรงกันข้ามหรืออาจเกิดจากการแทนที่ของประจุที่ผิวของวัสดุดูดซับกับไอออนของตัวถูกดูดซับ

2.1.2.4) การดูดซับแบบเฉพาะเจาะจง (Specific adsorption) เป็นการดูดซับที่เกิดขึ้นเมื่อมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับที่มีหมุนฟังก์ชันอยู่บนพื้นผิว แต่ตัวดูดซับไม่มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง การดูดซับชนิดนี้จะมีค่าพลังงานในการยึดเหนี่ยวอยู่ระหว่างพลังงานการดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมี โดยการดูดซับที่เกิดขึ้นนั้นจะขึ้นอยู่กับชนิดของตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับชนิดนั้นๆ

2.2 เคมีคอมพิวเตอร์

เคมีคอมพิวเตอร์ เป็นศาสตร์ใหม่ที่เพิ่งจะถูกนำมาใช้ในการวิจัยอย่างจริงจังเมื่อประมาณ 20 ปีที่ผ่านมา ทั้งที่ในความเป็นจริงแล้วศาสตร์ที่เป็นพื้นฐานของวิชาทางด้านเคมีคอมพิวเตอร์ คือทฤษฎีกลศาสตร์ควอนตัม (quantum mechanics) และกลศาสตร์เชิงสถิติ (statistical mechanics) ซึ่งเป็นทฤษฎีเก่าที่มีความสมบูรณ์ ในตัวเองมาหลายทศวรรษ ที่เป็นเช่นนี้ เพราะทฤษฎีทางด้านคณิตศาสตร์ดังกล่าวมีความยุ่งยากและซับซ้อนมาก แม้กระทั่งคอมพิวเตอร์ที่มีประสิทธิภาพสูงในปัจจุบันก็ยังไม่สามารถประมวลผลให้ครบถ้วนตามหลักทฤษฎีได้ ดังนั้นความก้าวหน้าและคุณภาพของงานด้านเคมีคอมพิวเตอร์จึงถูกกำหนดและก้าวไปพร้อมๆกับการพัฒนาเทคโนโลยีทางด้านคอมพิวเตอร์ สิ่งที่เกิดขึ้นในระยะหลาຍศตวรรษที่ผ่านมาและคาดว่าจะเกิดต่อไปอีกหลายทศวรรษคือนักทฤษฎีต้องปรับลดหรือเพิ่มสมมุติฐานที่มีอยู่ให้เหมาะสมกับศักยภาพของเครื่องคอมพิวเตอร์ในแต่ละยุค

เคมีคอมพิวเตอร์จะคำนวณสมบัติของสารสำหรับแต่ละอะตอมหรือโมเลกุล จากนั้นจึงนำมาหาค่าเฉลี่ยของแต่ละอะตอมหรือโมเลกุล ซึ่งตรงข้ามกับการทดลองในห้องปฏิบัติการที่วัดค่าเฉลี่ยแล้วนำไปแปลงผลให้เป็นสมบัติของแต่ละอะตอมหรือโมเลกุล งานวิจัยในห้องปฏิบัติการสามารถลดขนาดลงไปจัดการกับอะตอมหรือโมเลกุล โดยการนำมาประกอบหรือวางแผนในตำแหน่งที่ต้องการเพื่อให้ได้เครื่องมือระดับโมเลกุล ที่มีรูปร่างและโครงสร้างตามความต้องการที่จะนำไปใช้งานได้ซึ่งเป็นนิยามของ นาโนเทคโนโลยี (nanotechnology) แต่งานวิจัยในห้องปฏิบัติการยังต้องใช้เครื่องมือที่มีความซับซ้อนและมีราคาสูง ดังนั้นเคมีคอมพิวเตอร์จึงเป็น

ทางเลือกใหม่ของการพัฒนาวิจัย รวมถึงการออกแบบและการทำนายโครงสร้างของสารเคมีหรือสุดขั้นสูง และสมบัติเฉพาะตัว

ระเบียบวิธีที่ใช้ในงานทางเคมีคอมพิวเตอร์จะแบ่งได้เป็น 3 กลุ่มคือ วิธีการทำทางเคมีควบคุม (quantum chemistry) วิธีกลศาสตร์โมเลกุล (molecular mechanics) และวิธีการทำคอมพิวเตอร์ซิมเลชัน (computer simulation) ซึ่งวิธีการแรกนั้นจะให้ผลการคำนวณที่มีความแม่นยำสูงแต่มีความซับซ้อนมาก สามารถปฏิบัติได้จริง (เพราะขึ้นอยู่กับความสามารถของคอมพิวเตอร์ในปัจจุบัน) กับเฉพาะระบบที่ประกอบด้วยโมเลกุลขนาดเล็กจำนวนประมาณไม่เกินโมเลกุลเท่านั้น สำหรับวิธีการ computer simulation นั้นวิธีการที่รู้จักโดยทั่วไป เช่น molecular dynamics สามารถใช้ศึกษาระบบขนาดใหญ่ที่ประกอบด้วยหลายหมื่นหรือหลายแสนอะตอม สามารถปรับความเข้มข้น ความดันและอุณหภูมิ หรือสมบัติใดๆ ให้สอดคล้องกับการทำทดลองได้

2.2.1 การคำนวณทางเคมีควบคุม

2.2.1.1 สมการคลื่น (Wave function)

พื้นฐานของกลศาสตร์ควบคุมตั้มพัฒนามาจากการมองโลกแบบคลื่น ใช้คลื่นอิเล็กทรอนิกส์ สิงต่าง ๆ Schrödinger นักวิทยาศาสตร์ชาวออสเตรียเป็นผู้วางหลักที่ว่าไปไว้อย่างน่าสนใจ เมื่อสนใจในระบบใด ๆ ก็ตามหากสามารถสร้างสมการที่จะบรรยายระบบนั้น ๆ ได้แล้ว (เรียกว่า สมการคลื่นเพราเวลา ต่อมาได้พบว่าสมการนี้มีสมบัติเหมือนสมการที่ใช้อิเล็กทรอนิกส์ สามารถที่จะหาสมบัติของระบบนั้นได้โดยการนำเอาโอเพอเรเตอร์ของสมบัตินั้น ๆ ไปร率ทำกับสมการคลื่นถ้าสนใจสมบัติอื่น ๆ อีกต่อไป ที่น่าสนใจ จะเห็นว่าหลักการนี้แนวคิดคล้าย ๆ กับการทำทดลอง เช่น ใช้รังสีอินฟราเรดในการศึกษาสมบัติการสั่น ใช้รังสีเอกซ์ในการศึกษาระยะระหว่างอะตอมเป็นต้น ในปฏิบัติการนี้เราจะให้ความสนใจกับทฤษฎีควบคุมตั้มเฉพาะกับสมการคลื่นของ Schrödinger ที่ไม่ขึ้นกับเวลา

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

โดยที่ \hat{H} คือ Hamiltonian operator ที่ประกอบมาจากการ Kinetic operator (\hat{T}) และ Potential energy operator (\hat{V})

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (2)$$

Kinetic operator บ่งบอกถึงการเคลื่อนที่ของอนุภาคในระบบเช่นได้

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_i \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) \quad (3)$$

ส่วน Potential energy operator แสดงถึง Coulomb interactions ในระบบ

$$\hat{V} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{Z_i Z_j}{\mathbf{r}_{ij}} + \sum_i \sum_j \frac{Z_i}{\mathbf{r}_{ij}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{\mathbf{r}_{ij}} \quad (4)$$

เทอมแรกแสดงแรงผลักระหว่างนิวเคลียส เทอมสองแสดงแรงดึงดูดระหว่างนิวเคลียสกับอิเล็กตรอน เทอมที่สามแสดงแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอน

สมการคลื่นข้างบนนี้ ไม่คิดผลของ Relativistic effect ในกรณีที่ต้องการความถูกต้องมากยิ่งขึ้นสามารถคำนวณเข้าไปในภายหลังได้และสามารถทำให้สมการนี้ง่ายขึ้น โดยใช้แนวข้อว่านิวเคลียสนักกว่าอิเล็กตรอนมาก การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนเป็นไปอย่างรวดเร็วเกินกว่าการรับรู้ของนิวเคลียส เรียกการประมาณนี้ว่า Born oppenheimer approximation สมการคลื่นจึงลดรูปลงไปโดยการนำเฉพาะฟังก์ชันคลื่น (Wave function) ของอิเล็กตรอนมาคิด

$$\begin{aligned} \hat{H}^{elec} \psi^{elec} &= E^{elec} \psi^{elec} \\ \hat{H}^{elec} &= -\frac{1}{2} \sum_i \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) - \sum_i \sum_j \frac{Z_i}{\mathbf{r}_{ij}} + \sum_i \sum_j \frac{1}{\mathbf{r}_{ij}} \end{aligned} \quad (5)$$

2.2.1.2 Variation Theorem

วิธีการนี้สมการของ Schrödinger มีประโยชน์มาก เพราะทำให้เราสามารถศึกษาระบบใด ๆ ได้หากทราบ Wave function ของระบบนั้นและใช้ Operator ที่เหมาะสมปัญหาอยู่ที่ว่ามีเพียงระบบอิเล็กตรอนเดียวเท่านั้นที่สามารถแก้ได้โดยวิธีเชิงวิเคราะห์ นอกจากนี้คำตอบของสมการคลื่นก็มีได้มากมายโดยสามารถนิ้ว Wave function ได้ไม่จำกัดจำนวน ที่เป็นไปตามสมการคลื่นของระบบหนึ่ง ๆ อย่างไรก็ตามจะมีคำตอบเดียวเท่านั้น ที่มีพลังงานต่ำที่สุด

$$\begin{aligned} \hat{H} |\phi_1\rangle &= E_1 |\phi_1\rangle, \\ \hat{H} |\phi_2\rangle &= E_2 |\phi_2\rangle, \\ \hat{H} |\phi_3\rangle &= E_3 |\phi_3\rangle, \\ &\dots, \\ \dots &\geq E_3 \geq E_2 \geq E_1 \geq E_0 \end{aligned} \quad (6)$$

ในการหา Wave function ที่ให้พลังงานต่ำที่สุดหรือ Ground-state wave function ต้องใช้ Variation method โดยเริ่มแรกจะทำการเดา Wave function เริ่มต้นขึ้นมาก่อนเรียกว่า Trial wave function หรือ Guessed wave function โดย Wave function สามารถอยู่ในรูปการบวกของ Function ต่าง ๆ ที่มี Parameters ต่างกัน

$$\phi = c_1 f_1 + c_2 f_2 + c_3 f_3 + \dots + c_n f_n \quad (7)$$

ค่าพลังงานซึ่งเป็น Expectation value ก็จะหาได้จาก

$$\frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} = \frac{\sum_j c_i c_j \langle f_i | H | f_j \rangle}{\sum_j c_i c_j \langle f_i | f_j \rangle} \quad (8)$$

โดยการปรับ Parameters จนครั้งที่ First derivative ของ Expectation value กับ Parameters มีค่าเป็นศูนย์ สามารถหา Ground-state wave function ได้

$$\frac{\partial \frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}}{\partial c_i} = \frac{\partial E}{\partial c_i} = 0 \quad \text{เมื่อ } i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (9)$$

2.3.1.3 Density functional theory (DFT)

เป็นทฤษฎีทางกลศาสตร์ความตั้มที่ใช้ในการศึกษาทางฟิสิกส์และเคมี โดยใช้สำหรับคำนวณโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ที่สภาวะพื้นของระบบต่าง ๆ ทั้งที่เป็นอะตอมและโมเลกุลสำหรับในทฤษฎีนี้สมบัติของอิเล็กตรอนจะถูกอธิบายแทนด้วยฟังก์ชันความหนาแน่นของอิเล็กตรอน โดยถูกเสนอครั้งแรกตั้งแต่ปี 1970 และพัฒนาต่อมาจนมีความถูกต้องเพียงพอในการคำนวณทางเคมีความตั้มได้ในปี 1990 ซึ่งพบว่าผลการคำนวณที่ได้จากการ DFT นั้นมีความสอดคล้องกับการทดลอง ในขณะที่เวลาที่ใช้ในการคำนวณค่อนข้างน้อย เมื่อเทียบกับวิธีที่ใช้แบบเดิม เช่น Hartree-Fock theory ที่ใช้ Wave function หลาย ๆ ฟังก์ชันในการอธิบายอิเล็กตรอนแต่ละตัว

ข้อจำกัดของระเบียบวิธี DFT คือ ไม่สามารถคำนวณแรงอันตรกิริยะระหว่างโมเลกุลได้ เช่น Vander waals force, charge transfer excitation และ Global potential energy surface

ตามหลักการของ Born-Oppenheimer approximation ใน การคำนวณโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ นิวเคลียสจะถูกพิจารณาให้อยู่กับที่ ทำให้ค่าพลังงานศักย์ในขณะที่การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนไปรอบ ๆ และค่าพลังงานจลน์สามารถเขียนสมการ Schrödinger ได้เป็น

$$\hat{H}\Psi = [\hat{T} + \hat{V} + \hat{U}] \Psi = \left[\sum_i^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_i^N V(\vec{r}_i) + \sum_i^N V(\vec{r}_i, \vec{r}_i) \right] \Psi = E\Psi \quad (10)$$

เมื่อคิดในระบบที่มีอิเล็กตรอน N ตัว

\hat{H} คือ Hamiltonian

E คือ Total energy

\hat{T} คือ Kinetic energy

\hat{V} คือ Potential energy

\hat{U} คือ Electron-electron interaction energy

วิธีแก้สมการ Schrödinger จะอาศัยหลักการที่ใช้ฟังก์ชันคลื่นแทนด้วย Slater determinants วิธีที่ง่ายที่สุดคือ Hartree-Fock ส่วนวิธีการที่ซับซ้อนมากขึ้นมากเรียกว่า Post-Hartree-Fock แต่ก็ไม่สามารถขยายให้สามารถใช้กับระบบที่ใหญ่ขึ้นดังนั้น DFT จึงพัฒนาขึ้นเพื่ocompute ระบบที่มีอิเล็กตรอนมาก โดยใน DFT ตัวแปรที่สำคัญคือใช้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอน $n(\vec{r})$ และทำการ Normalized Ψ ได้

$$n(\vec{r}) = N \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \dots \int d^3 r_n \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \quad (11)$$

ในการคำนวณที่สภาวะพื้นเมืองตัวแปรดังนี้ ฟังก์ชันคลื่น $\Psi_0 = \Psi[n_0]$, Operator

$$O[n_0] = \int \langle \Psi[n_0] | \hat{O} | \Psi[n_0] \rangle \quad (12)$$

ดังนั้นสามารถคำนวณพลังงานที่สภาวะพื้นได้ดังนี้

$$E_0 = E[n_0] = \langle \Psi[n_0] | \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} | \Psi[n_0] \rangle \quad (13)$$

และเมื่อเขียนแทนเทอม $\langle \Psi[n_0] | \hat{V} | \Psi[n_0] \rangle$ ที่อธิบายสมบัติของอิเล็กตรอนด้วยฟังก์ชันความหนาแน่น

$$V[n_0] = \int V(\vec{r}) n_0(\vec{r}) d^3 r \text{ หรือลอดรูปเป็น }$$

$$V[n] = \int V(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3 r \quad (14)$$

จะได้สมการใหม่

$$E[n] = T[n] + U[n] + \int V(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3r \quad (15)$$

ทฤษฎีการผันค่า (the variation theory) ใช้ในการคำนวณหาค่าพลังงาน $E[n]$ ที่ต่ำที่สุด สุดท้ายจะได้สมการซึ่งเป็นสมการพื้นฐานของวิธี DFT ตามหลักการของ Kohn-Sham

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_s(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (16)$$

ในช่วงสองทศวรรษที่ผ่านมา มีความคืบหน้าอย่างมากในการพัฒนาวิธีการคำนวณคุณสมบัติของวัสดุและแบบจำลองของกระบวนการต่าง ๆ ในวัสดุ การพัฒนานี้มีพื้นฐานมาจาก Density functional theory (DFT) ซึ่งช่วยลดความยุ่งยากและความซับซ้อนของการอันตรกิริยะระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอนในระบบที่มีอิเล็กตรอนจำนวนมาก แนวความคิดหลักของ DFT คือการอธิบายระบบที่มี Many-body interacting ผ่านความหนาแน่นของอิเล็กตรอนและการแทนที่ของ Many-body wave function

วิธี DFT ใช้สองทฤษฎีทางคณิตศาสตร์พื้นฐานซึ่งถูกพิสูจน์โดย Hohenberg และ Kohn ทฤษฎีบทแรกคือ “พลังงานสภาวะพื้นจากสมการชเรอding เจอ คือ พังก์ชันพิเศษของความหนาแน่นอิเล็กตรอนกำหนดให้เป็น $E(\rho(r))$ สำหรับระบบหลายอิเล็กตรอนใน External potential (V_{ext})” พลังงานเป็นพังก์ชันของความหนาแน่นของอิเล็กตรอนซึ่งเป็นพังก์ชันของตำแหน่งอิเล็กตรอน ทฤษฎีที่สองคือ “ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ช่วยลดการใช้พลังงานโดยรวมของพังก์ชันเป็นความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่สอดคล้องอย่างถูกต้องเพื่อที่จะแก้ปัญหาอย่างเต็มรูปแบบของสมการชเรอding เจอ” สามารถเขียนสมการได้ดังนี้

$$E(\rho(r)) = T(\rho(r)) + V_{ext}(\rho(r)) + V_{ee}(\rho(r)) \quad (17)$$

พลังงานจลน์และพังก์ชันอิเล็กตรอน – อิเล็กตรอนไม่ได้เป็นที่รู้จักและเป็นไปไม่ได้ที่จะคำนวณหลาย ๆ คุณสมบัติของระบบใด ๆ ทฤษฎีนี้ถูกแทนที่โดยทฤษฎีของ Kohn และ Sham

Kohn และ Sham เสนอว่าพลังงานจลน์สามารถแสดงเป็นผลรวมของพลังงานจลน์ที่ไม่ได้มีอันตรกิริยาและความแตกต่างระหว่างพลังงานจลน์ที่ถูกต้องกับพลังงานจลน์ที่ไม่ได้มีอันตรกิริยา อันตรกิริยาของอิเล็กตรอน – อิเล็กตรอนถูกแบ่งออกเป็นสองส่วนที่แตกต่างกัน คือ ส่วนที่คลาสิกหรือพลังงาน Hartree และส่วนที่ไม่คลาสิกจะแสดงดังสมการนี้

$$E_{KS}(\rho(r)) = T(\rho(r)) + V_{ext}(\rho(r)) + E_H(\rho(r)) + E_{xc}(\rho(r)) \quad (18)$$

รูปแบบการวิเคราะห์ที่เน้นอนของสามส่วนแรกเป็นที่รู้จักกัน E_{xc} คือพังก์ชั่นความสัมพันธ์ของการแลกเปลี่ยนและรวมถึงทุกอันตรภิริยาที่ไม่รู้จักซึ่งขาดรูปแบบการวิเคราะห์แบบทั่วไป ถ้ารูปแบบที่เน้นอนของพังก์ชั่นความสัมพันธ์ของการแลกเปลี่ยนเป็นที่รู้จัก พลังงาน KS จะให้พลังงานที่ถูกต้อง

ความท้าทายที่สำคัญของ DFT คือการหาการวิเคราะห์ของฟังก์ชันความสัมพันธ์ในการแลกเปลี่ยนเนื่องจากความจริงที่ถูกต้องว่าฟังก์ชันความสัมพันธ์ในการแลกเปลี่ยนยังไม่เป็นที่รู้จัก อย่างไรก็ตาม การความสัมพันธ์ของการแลกเปลี่ยนได้รับมาอย่างถูกต้องซึ่งความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเป็นค่าคงที่ทุกจุด ในพื้นที่นี้ วิธีการนี้ใช้อิบायฟังก์ชันความสัมพันธ์ของการแลกเปลี่ยนเป็นที่รู้จักกันในชื่อว่า Local Density Approximation (LDA) LDA ได้รับการพิจารณาให้เป็นการประมาณค่าอันดับศูนย์เพื่อที่จะขยายความฟังก์ชันกึ่งคลาสสิกของความหนาแน่นของเมทริกซ์ในแบบของความหนาแน่นและอนพันธ์

LDA ไม่ได้สนใจความไม่เป็นเนื้อเดียวกันของความหนาแน่นประจุจริงซึ่งอาจจำมากแตกต่างจากก้าวอิเล็กตรอนที่เป็นเนื้อเดียวกัน การประมาณค่าอันดับ 1 ควรจะใช้หังข้อมูลเกี่ยวกับความหนาแน่นของอิเล็กตรอนและการไล่ระดับในความหนาแน่นของอิเล็กตรอนซึ่งเรียกว่า Generalized Gradient Approximation (GGA) และมีรูปแบบทั่วไปดังนี้

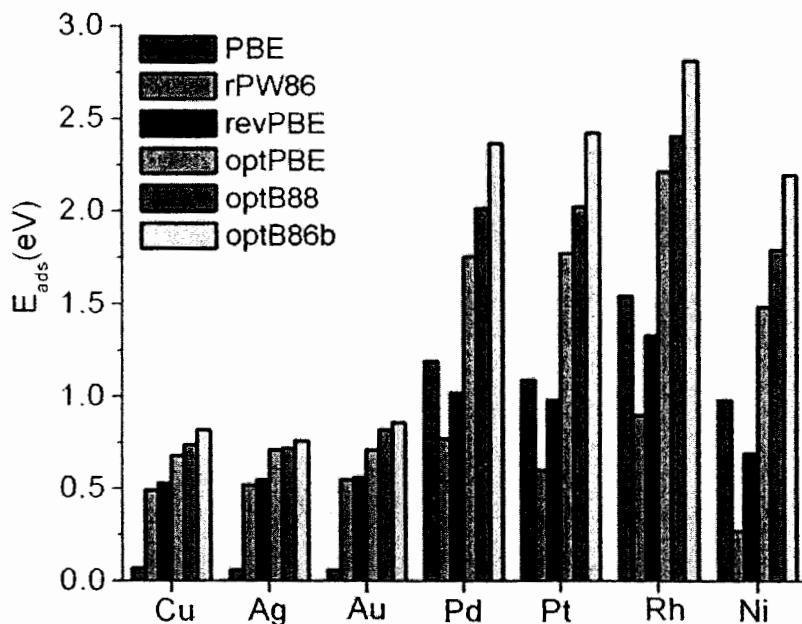
$$E_{XC}^{GGA} = \int (\rho(r), \nabla(\rho(r))\rho(r)d^3r) \quad (19)$$

เนื่องจากมีหลายวิธีที่ข้อมูลจากการไล่ระดับสีของความหนาแน่นอิเล็กตรอนสามารถรวมอยู่ในฟังก์ชัน GGA ซึ่งมีฟังก์ชัน GGA ที่แตกต่างกันมากมาย ประกอบด้วย Perdew–Wang (PW91), Perdew–Burke–Ernzerhof functional (PBE) และฟังก์ชันที่ปรับปรุงจาก PBE (RPBE)

GGA ทั่วไปให้ผลลัพธ์ที่ถูกต้องมากขึ้นเมื่อเทียบกับ LDA โดยเฉพาะอย่างยิ่งในการทำนายความยาวพันธะและพลังงานในการยึดจับของโมเลกุล ในบางครั้ง LDA สามารถทำนาย Lattice constants ได้ดีกว่าเมื่อเทียบกับ GGA อย่างไรก็ตามทั้ง LDA และ GGA ไม่สามารถทำนายสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของวัสดุที่มีความสัมพันธ์กันอย่างมาก อปสรคนี้นำไปสู่การประมาณค่าที่เกินกว่า LDA และ GGA

2.3 การทบทวนผลงานวิจัยและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง (Literature review)

ในปี 2013 กลุ่มวิจัยของ H. Yildirim และคณะ¹² ได้ทำการศึกษาการดูดซับบนพื้นผิวของโลหะชนิดต่างๆ 2 ชนิดด้วยกันคือ coinage metals ซึ่งประกอบไปด้วย gold (Au) silver (Ag) และ copper (Cu) และ transition metals ได้แก่ platinum (Pt), palladium (Pd), rhodium (Rh) และ nickel (Ni) โดยใช้ระเบียบวิธีดีเออฟที่ และคำนวณค่าพลังงานการดูดซับโดยใช้ method เป็น PBE และ vDW-DF 5 ชนิด ได้แก่ optB86b, optB88, optPBE, revPBE และ rPW86 ผลการศึกษาพบว่า การเพิ่ม van der Waals (vDW) จะทำให้ค่าพลังงานในการดูดซับมีค่าเพิ่มขึ้น แสดงดังรูปที่ 2.1 และพบว่า อันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างเบนซินกับ coinage metal จะอ่อนกว่าอันตรกิริยาระหว่างเบนซินกับโลหะ ทรานซิชัน นอกจากนั้นแล้วยังพบว่าเมื่อใช้ method เป็น optPBE และ optB88 จะทำให้ค่าพลังงานในการ ดูดซับบนพื้นผิวลดลง ยิ่งไปกว่านั้นยังพบว่า vDW interaction จะส่งผลอย่างมี นัยสำคัญต่อพื้นผิวที่เป็นโลหะทรานซิชัน



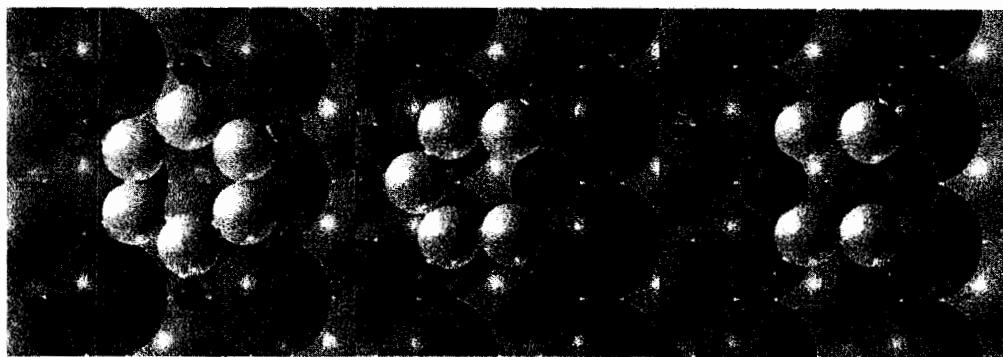
รูปที่ 2.1 ค่าพลังงานในการดูดซับบนพื้นผิวของโลหะทรานซิชันชนิดต่างๆ

-กลุ่มวิจัยของ K. Tonigold และคณะ¹³ ได้ใช้ระเบียบวิธีดีเออฟที่ในการศึกษาการดูดซับ benzene, thiophene และ pyridine บนตัวดูดซับ 2 ชนิด คือ พื้นผิวของทอง และทองแดงชนิด 111 จากการศึกษาพบว่าพื้นผิวดูดซับที่เป็นทองสามารถดูดซับ benzene, thiophene และ pyridine ได้ดีกว่าตัวดูดซับที่เป็นทองแดง นอกจากนั้นแล้วยังพบว่าผลการคำนวณจาก pure DFT นี้สอดคล้องกับผลจากการ ทดลองอีกด้วย ค่าพลังงานการดูดซับ benzene, thiophene และ pyridine บนตัวดูดซับทั้งสองชนิด แสดง ดังรูปที่ 2.2

	$E_{\text{ad}}^{\text{DFT}}$	$E_{\text{ad}}^{\text{DFT-D}}$		$E_{\text{ad}}^{\text{Expt}}$
		Hybrid	Grimme	
Au/benzene	-0.03	-0.76	-1.35	-0.63
Au/pyridine	-0.06	-0.71	-1.26	Not available
Au/thiophene	-0.09	-0.73	-1.24	-0.57; -0.68
Cu/benzene	-0.02	-0.61	-0.86	-0.59
Cu/pyridine	-0.06	-0.59	-0.82	-0.52; -0.56
Cu/thiophene	-0.07	-0.61	-0.81	-0.59

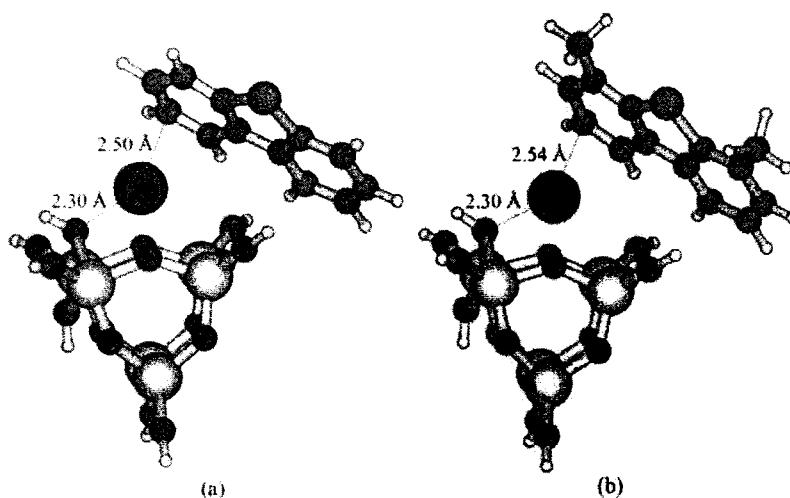
รูปที่ 2.2 พลังงานการดูดซับ benzene, thiophene และ pyridine บนพื้นผิวของทอง และทองแดง

-กลุ่มวิจัยของ N. Atodiresei และคณะ¹⁴ ได้ทำการศึกษาอันตรกิริยาทางเคมี 2 ชนิด คือ chemical และ van der Waals interaction (vDW) ที่มีผลต่อ heteroatom เช่น อะตอมของไนโตรเจน 3 แบบ คือ โมเลกุล benzene pyridine และ pyrazine ที่ถูกดูดซับอยู่บนพื้นผิวของทองแดงชนิด 110 โดยใช้ระเบียบวิธี DFT แสดงดังรูปที่ 2.3 ผลการศึกษาพบว่า ตำแหน่งของ molecular orbital ของตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับขึ้นอยู่กับจำนวนของ heteroatom นอกจากนั้นแล้วยังพบว่าการเพิ่ม vDW มีผลต่อการดูดซับ benzene น้อยมาก แต่การเพิ่ม vDW จะมีผลอย่างมากต่อการดูดซับ pyridine โดยจะเปลี่ยนจากการดูดซับทางกายภาพเป็นการดูดซับทางเคมีที่แข็งแรงยิ่งขึ้น และในกรณีของ pyrazine vDW จะเพิ่มการยึดเกาะระหว่างโมเลกุลและพื้นผิwtัวดูดซับ



รูปที่ 2.3 การดูดซับ benzene pyridine และ pyrazine บนพื้นผิวทองแดงชนิด 110

Hussain และคณะ¹⁵ ได้ทำการศึกษาการดูดซับสาร VOCs ประเภทกลุ่มสารประกอบชั้นเฟอร์ (Organosulfur Compounds) โดยใช้ตัวดูดซับเป็นไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงินด้วยวิธี DFT ซึ่งผลการศึกษาพบว่าโลหะเงินเจือไดดีบริเวณหมู่ไฮดรอกซิล (OH group) ของไทเทเนียม ไดออกไซด์ที่มีโครงผลึกแบบ anatase นอกจากนี้การศึกษายังพบว่ากระบวนการดูดซับของ VOCs เป็นแบบพันธะพาย แสดงดังรูปที่ 2.4 โดยเฉพาะการดูดซับบริเวณที่มีการเจือโลหะเงินนั้น จะดูดซับได้ดี โดยวง heterocycles ถูกดูดซับได้ดีกว่า VOCs ประเภทอื่น ซึ่งผลการคำนวณการดูดซับที่ได้มีความสอดคล้องกับผลการทดลองด้วยตัวดูดซับจริง

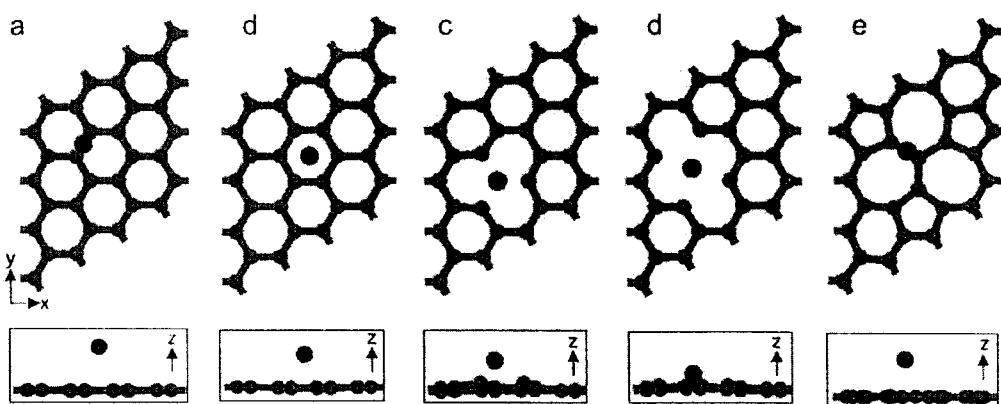


รูปที่ 2.4 โครงสร้างของ (a) dibenzothiophene และ (b) 4,6-dimethylbenzothiophene
ที่ดัดซับบน Ag-TiO₂ cluster

-กลุ่มผู้จัยของ K. Nakada และคณะ¹⁶ ได้ทำการศึกษาโดยใช้ระเบียบวิธีเดอฟท์ในการ คุณชั้บอะตอมของธาตุสิระทั้งหมดในสภาวะแก๊สบนพื้นผิวกราฟีนแบบปกติขนาด 3×3 supercells โดยมีตำแหน่งในการคุณชั้บ 3 ตำแหน่ง ได้แก่ ตำแหน่งบนอะตอมคาร์บอน (Top site) ตำแหน่งบนพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอนสองอะตอมที่อยู่ติดกัน (Bridge site) และตำแหน่งตรงกลางบนช่องว่างของวงหลาเหลี่ยมบนแผ่นกราฟีน (H6 site) จากผลการศึกษาพบว่ามีธาตุสิระ 7 ชนิด ที่ถูกคุณชั้บบนตำแหน่ง Top site ได้ดีที่สุด ซึ่งส่วนใหญ่เป็นธาตุในกลุ่มอาโลเจน และธาตุสิระอีก 18 ชนิด จะถูกคุณชั้บบนตำแหน่ง Bridge site ได้เสถียรที่สุด ซึ่งส่วนใหญ่เป็นธาตุในหมู่ 14, 15 และ 16 และธาตุสิระที่เหลือจากที่กล่าวมาจะถูกคุณชั้บบนตำแหน่ง H6 site ได้ดีที่สุด แสดงดังรูปที่ 2.5

รูปที่ 2.5 การคูดซันราดิอิสระต่างๆ ในสภาวะแก๊สบนพื้นผิวของกราฟีน และค่าพลังงานการคูดซับของแต่ละระบบในหน่วย eV

-กลุ่มผู้วิจัยของ L. Ma และคณะ¹⁷ ได้ทำการศึกษาโดยใช้รัฐบาลวิธีเดียวที่ในการศึกษาการดูดซับไฮโดรเจนบนอะตอมของโลหะแพลเลเดียมที่ถูกเจือลงบนพื้นผิวนานิสัยต่างๆ 5 ชนิด แสดงดังรูปที่ 2.6 ได้แก่ Pristine graphene, Boron-doped graphene (B-doped), Single-vacancy graphene (SV), 585 Double-vacancy graphene (585 DV) และ 555-777 Double-vacancy graphene (555-777 DV) จากการศึกษาพบว่า พื้นผิวนานิสัยแบบ SV สามารถยึดเกาะกับอะตอมแพลเลเดียมได้ดีที่สุด ซึ่งมีค่าพลังงานการยึดเกาะ (Binding energy, Eb) เท่ากับ 5.37 eV จากนั้นก่อรุ่มผู้วิจัยได้นำเอาพื้นผิวนานิสัยที่เจือด้วยอะตอมแพลเลเดียมทั้ง 5 ชนิด ไปทำการศึกษาการดูดซับโมเลกุลไฮโดรเจน จากการศึกษาสามารถสรุปได้ว่า พื้นผิวนานิสัยที่เจือด้วยอะตอมแพลเลเดียมทั้ง 5 ชนิด สามารถดูดซับไฮโดรเจนโมเลกุลได้ทั้งหมด 3 โมเลกุล ยกเว้นพื้นผิวนานิสัยที่เจือด้วยอะตอมแพลเลเดียมแบบ 585 DV ที่สามารถดูดซับไฮโดรเจนได้เพียง 2 โมเลกุล



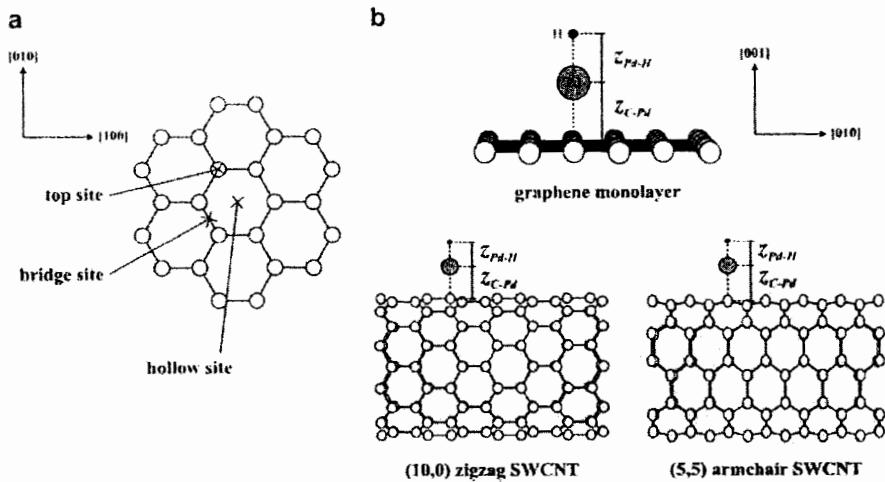
รูปที่ 2.6 พื้นผิวนานิสัยต่างๆ ที่เจือด้วยอะตอมแพลเลเดียม (a) Pristine graphene, (b) B-doped, (c) SV, (d) 585 DV และ (e) 555-777 DV

-กลุ่มผู้วิจัยของ López-Corral และคณะ¹⁸ ได้ทำการศึกษาโดยใช้รัฐบาลวิธีเดียวที่ในการดูดซับไฮโดรเจนโมเลกุล โดยใช้ตัวดูดซับทั้งหมด 3 ชนิด แสดงดังรูปที่ 2.7 ได้แก่ พื้นผิวนานิสัยที่เจือด้วยอะตอมแพลเลเดียม แพลเลเดียมที่ถูกเจืออยู่บน (10,0) คาร์บอนนาโนทิวบ์ชั้นเดียวที่มีลักษณะแบบซิกแซก ((10,0) Zigzag single-walled carbon nanotubes) และแพลเลเดียมที่ถูกเจืออยู่บน (5,5) คาร์บอนนาโนทิวบ์ชั้นเดียวที่มีลักษณะแบบอาร์มแชร์ ((5,5) Armchair single-walled carbon nanotubes) จากการศึกษาพบว่า อะตอมแพลเลเดียมจะถูกยึดเกาะอยู่บนนานิสัยแบบปกติได้ดีที่สุด และพื้นผิวนานิสัยที่เจือด้วยอะตอมแพลเลเดียมก็ยังมีความสามารถในการดูดซับไฮโดรเจนโมเลกุลได้ดีที่สุดอีกด้วย

ข้อมูลท่องถิน

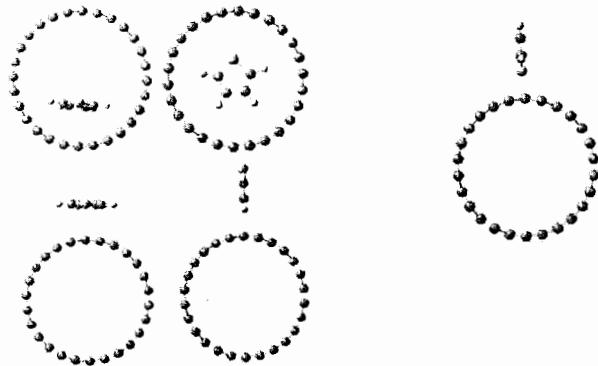
๗๗๔๗๙



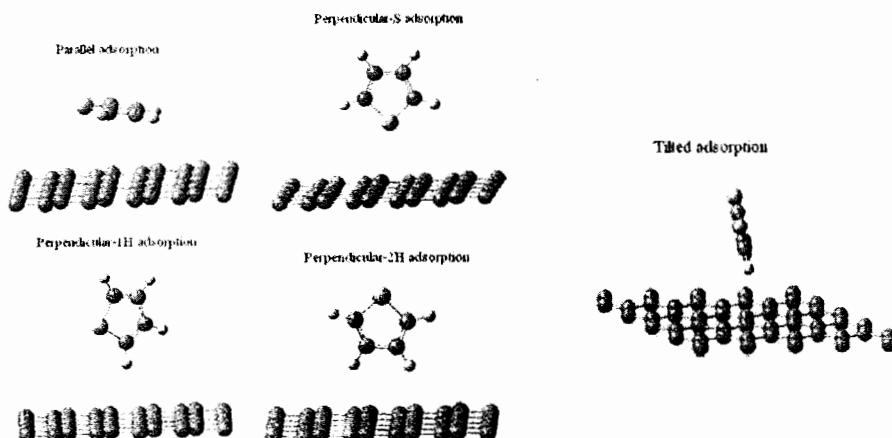


รูปที่ 2.7 แสดงการยืดแก้ของแพลเลติมอะตอนบันพื้นผิวกราฟีนแบบปกติ (10,0) zigzag SWCNT และ (5,5) armchair SWCNT

-กลุ่มวิจัยของ P. A. Denis และคณะ¹⁹ ได้ใช้รัฐเบียบรีดี้ເອົພທີໃນການສຶກຂາກາຮຽດູດໜັບ thiophene ບນຕັດໜັບ 2 ຂົນິດ ຄືອ single wall carbon nanotube (SWCN) ແລະ ກຣາຟິນ ແສດງແສດງດັ່ງຮູບທີ 2.8 ແລະ 2.9 ຈາກການທີ່ກິຫາພບວ່າ thiophene ສາມາຮຽດູດໜັບໄດ້ກວາຍໃນທ່ວ່າດ້ານໃນຂອງ SWCN ມາກກວ່າດ້ານອກຂອງ SWCN ນອກຈາກນັ້ນແລ້ວຢັງພວກເຮົາກົດທີ່ໃຊ້ກຣາຟິນເປັນຕັດໜັບຈະດູດໜັບ thiophene ໄດ້ເມື່ອໂມເລກຖ້າ thiophene ວັດຕົວນານກັບພື້ນຜົວຕັດໜັບ

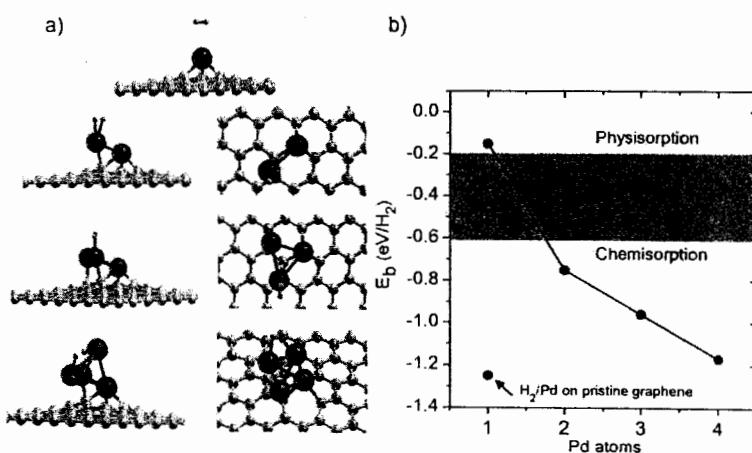


รูปที่ 2.8 การดูดซับ thiophene บนท่อนาโนทิวบ์แบบผนังเดียว



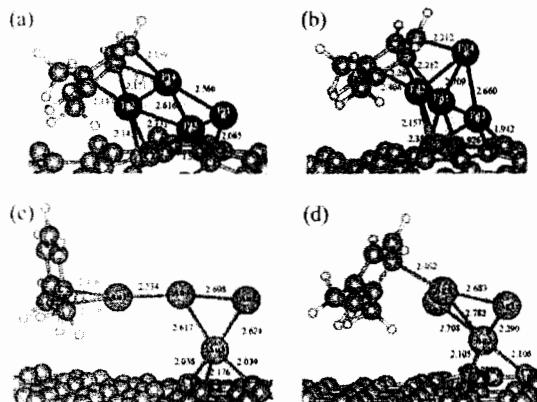
รูปที่ 2.9 การดูดซับ thiophene บนกราฟีน

-กลุ่มวิจัยของ C.M. Ramos-Castillo และคณะ²⁰ ได้ทำการศึกษาการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนบนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดียวที่เจือด้วยกลุ่มอะตอมแพลเลเดียมขนาด 1-4 อะตอม แสดงตั้งรูปที่ 2.10 ผลการศึกษาพบว่าพลังงานการยึดเกาะ (binding energy) ของโมเลกุลไฮโดรเจนขึ้นอยู่กับขนาดของกลุ่มอะตอมแพลเลเดียมและตำแหน่งในการดูดซับ โดยปกติแล้วพันธะระหว่างอะตอมไฮโดรเจนจะแตกออกเมื่อเกิดการสร้างพันธะกับกลุ่มอะตอมแพลเลเดียม การคำนวณสามารถทำนายได้ว่าพลังงานการยึดเกาะของโมเลกุลไฮโดรเจนจะลดลงจาก 1.2 eV เป็น 0.085 eV ซึ่งสัมพันธ์กับจำนวนโมเลกุลที่ถูกดูดซับและอันตรกิริยาระหว่างโลหะกับไฮโดรเจนบนพื้นผิวกราฟีน นอกจากนั้นแล้วยังพบว่ากราฟีนแบบช่องว่างเดียวที่เจือด้วยกลุ่มอะตอมแพลเลเดียม 4 อะตอม เป็นชนิดที่มีความเฉพาะและมีศักยภาพในการกักเก็บไฮโดรเจน เพราะอะตอมของแพลเลเดียมทั้ง 4 อะตอมสามารถสร้างพันธะโคเวเลนต์ ซึ่งทำให้พลังงานในการยึดเกาะมีความเหมาะสมสามารถดูดซับไฮโดรเจนและไฮโดรเจนสามารถหลุดออกได้ท่อุณหภูมิห้องและความตันที่เหมาะสม งานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าอันตรกิริยาระหว่างกราฟีนแบบช่องว่างเดียวและอนุภาคระดับนาโนของโลหะทำให้การกักเก็บไฮโดรเจนบนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดียวมีประสิทธิภาพมากขึ้น



รูปที่ 2.10 a) การดูดซับแก๊สไฮโดรเจนบนกราฟีนแบบช่องว่างเดียวที่เจือด้วยกลุ่มอะตอมแพลเลเดียมขนาด 1-4 อะตอม b) กราฟแสดงการเปรียบเทียบค่าพลังงานการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนบนกราฟีนปกติและกราฟีนแบบช่องว่างเดียว

-กลุ่มผู้วิจัยของ N. Supawadee และคณะ¹³ ได้ทำการศึกษาการดูดซับ m-xylene โดยใช้ตัวดูดซับ 2 ชนิด คือ pristine graphene และ defect graphene ที่เจือด้วย tetramer cluster ของ platinum palladium gold และ silver โดยใช้ระเบียบวิธีเดอพที่ แสดงดังรูปที่ 2.11 จากผลการศึกษาพบว่า m-xylene สามารถดูดซับได้ดีบน defect graphene ที่เจือด้วย tetramer cluster ของโลหะต่างๆ มากกว่า pristine graphene ที่เจือด้วย tetramer cluster ของโลหะต่างๆ นอกจากนั้นยังพบว่า การดูดซับของ m-xylene บน defect grapheme ที่เจือด้วย tetramer cluster ของ Pt₄ และ Pd₄ เป็นการดูดซับทางเคมี ส่วนการดูดซับ m-xylene บน defect grapheme ที่เจือด้วย tetramer cluster ของ Au₄ และ Ag₄ เป็นการดูดซับทางกายภาพ และพบว่า defect grapheme ที่เจือด้วย tetramer cluster ของ Pt₄ สามารถดูดซับ m-xylene ได้ดีที่สุด



รูปที่ 2.11 การคุณซับ m-xylene บน defect graphene ที่เจือด้วย tetramer cluster ของ (a) Pt₄, Pd₄, Au₄, Ag

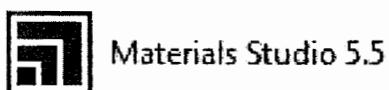
บทที่ 3

การทดลอง

3.1 อุปกรณ์และซอฟแวร์ที่ใช้ในงานวิจัย

1) เครื่องคอมพิวเตอร์ ใช้ในการคำนวนโดยนำเครื่องคอมพิวเตอร์มาเชื่อมกันผ่านระบบเครือข่าย และใช้ซอฟต์แวร์ช่วยในการกระจายงานเพื่อให้ระบบประมวลผลสามารถประมวลผลพร้อมๆ กัน เพื่อเพิ่มขีดความสามารถในการคำนวนให้มีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น และนอกจากนี้ยังใช้สำหรับทำการเตรียมไฟล์ข้อมูลส่งเข้าสู่ระบบการคำนวน เช่น การวาดโครงสร้างโมเลกุล การปรับโครงสร้างโมเลกุล และการเปิดโครงสร้างเพื่อทำการศึกษาสมบัติต่างๆ ของสารด้วย

2) โปรแกรมคำนวนทางเคมีความต้มซึ่งทำหน้าที่ในการออกแบบและจำลองด้านวัสดุศาสตร์ ได้แก่ Material Studio 5.5 ดังแสดงในรูปที่ 3.1 ใช้สำหรับจำลองและออกแบบโมเลกุลกราฟีนชนิดซ่องว่างเดียวที่เจือด้วยโลหะทรายซิชัน เพื่อศึกษาคุณสมบัติในการดูดซับสารอินทรีย์ระเหยง่ายบนพื้นผิวกราฟีนชนิดซ่องว่างเดียวที่เจือเจือด้วยโลหะทรายซิชัน



รูปที่ 3.1 โปรแกรม Material Studio 5.5

3.) โปรแกรมรับส่งข้อมูล ได้แก่ โปรแกรม Putty ดังแสดงในรูปที่ 3.2 ใช้สำหรับการรับและส่งข้อมูลซึ่งเป็นการรับข้อมูลด้วย SSH โปรแกรม



รูปที่ 3.2 โปรแกรม Putty

3) โปรแกรมเก็บรวบรวมข้อมูล ได้แก่ Word Paint ดังแสดงในรูปที่ 3.3 ใช้สำหรับการพิมพ์ข้อมูลและรายละเอียดของสมบัติต่าง ๆ ที่ได้จากการศึกษาเพื่อจัดทำรายงานและรายงานผลการศึกษา



รูปที่ 3.3 โปรแกรม Word และ Paint

4) โปรแกรมสร้างกราฟ ได้แก่ Excel และ Origin ดังแสดงในรูปที่ 3.4 ใช้สำหรับเก็บข้อมูลที่เป็นตัวเลข และแสดงผลในรูปกราฟแสดงความสัมพันธ์เพื่อจ่ายต่อการศึกษาและการวิเคราะห์ผล

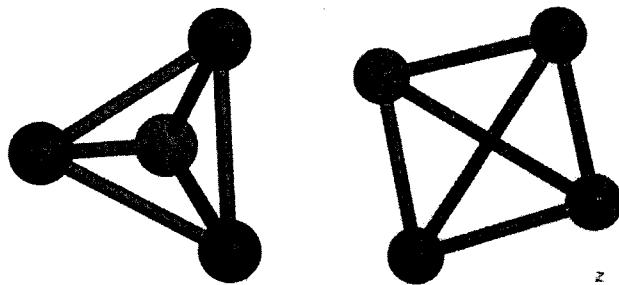


รูปที่ 3.4 โปรแกรม Excel (ซ้าย) และ Origin (ขวา)

3.2 ระเบียบวิธีวิจัย

ในกระบวนการศึกษาการคุณภาพชั้บสาร VOCs บนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวที่เจือด้วยโลหะทรานซิชันนั้นจะใช้ Dmol³ ในโปรแกรม Material Studio5.5 ซึ่งมีขั้นตอนและวิธีการดังนี้

1) สร้างโครงสร้างสามมิติของพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยว แล้วเจือด้วยกลุ่มอะตอมขนาดหนึ่ง อะตอมและกลุ่มอะตอมขนาดสี่อะตอมของโลหะทรานซิชัน 4 ชนิด คือ แพลเลเดียม แพลทินัม ทอง และเงิน โดยใช้โปรแกรม Material Studio5.5 สำหรับการเจือกลุ่มอะตอมขนาดสี่อะตอมของโลหะทรานซิชันนั้นจะทำการศึกษาโครงสร้างที่เสถียรของกลุ่มอะตอมขนาดสี่อะตอมของโลหะทรานซิชันโดยการศึกษา geometry 2 แบบด้วยกัน คือ แบบ A มี geometry แบบ Tetrahedral และแบบ B มี geometry แบบ Square planar ดังรูปที่ 3.5



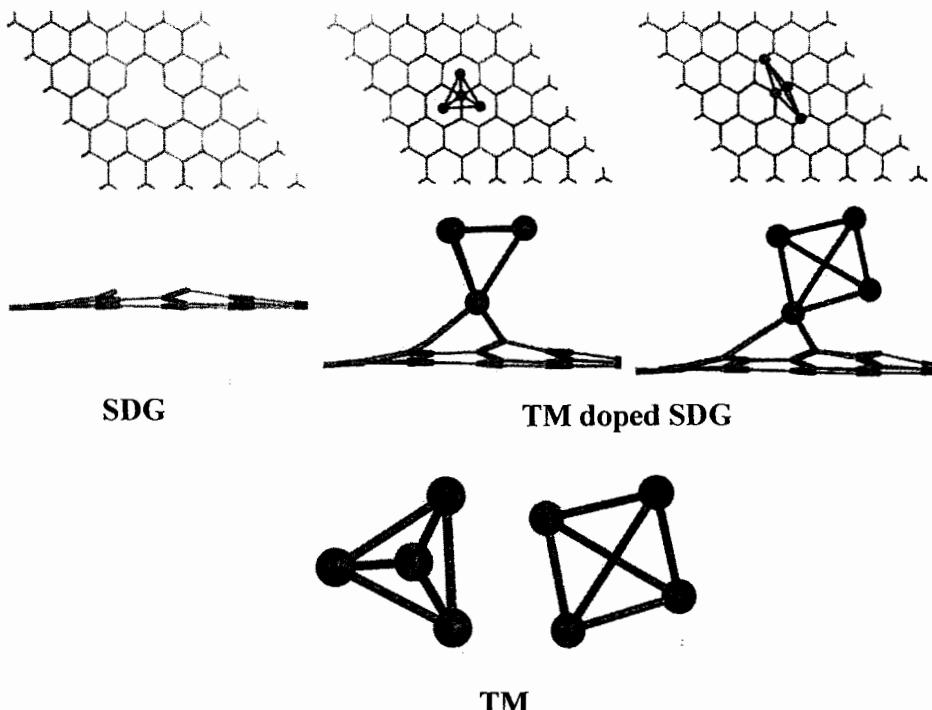
รูปที่ 3.5 กลุ่มอะตอมโลหะทรานซิชัน (TM) : รูปด้านซ้ายแสดง geometry แบบ Tetrahedral และด้านขวา แสดง geometry แบบ Square planar

2) จากนั้นคำนวณโครงสร้างซึ่งเป็นไปตามระเบียบวิธี Density functional theory (DFT) โดยใช้ฟังก์ชันการประมวลค่าแบบทั่วไป (GGA) ชนิด PW91 เบซิสเซทคือ DNP ของโปรแกรม Dmol³ ในชุดโปรแกรม Materials Studio 5.5 หลังจากทำการคำนวณเสร็จจะได้โครงสร้างที่มีความเสถียรมากที่สุด

3) คำนวณโครงสร้างที่เสถียรของอะตอมหรือกลุ่มอะตอมโลหะทรานซิชันโดยใช้สภาวะเดี่ยวกันกับพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยว (SDG) และพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวที่เจือด้วยโลหะทรานซิชัน (TM/SDG) และเพื่อใช้ในการคำนวณหาพลังงานในการยึดเหนี่ยว (binding energy: E_b) ระหว่างพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวและโลหะทรานซิชัน

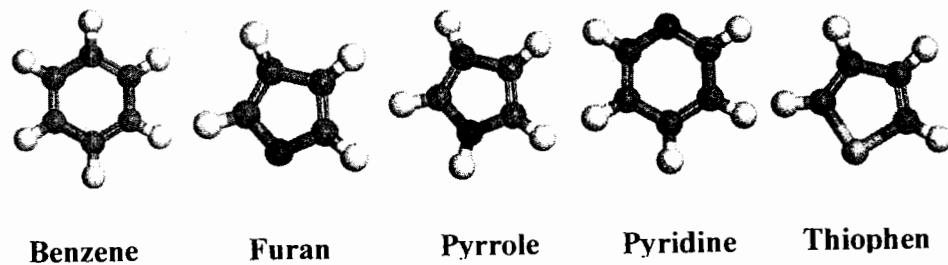
4) นำพลังงานที่ได้จากการคำนวณพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวที่เจือด้วยโลหะทรานซิชัน ($E_{TM/SDG}$), พื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยว (E_{SDG}) และอะตอมหรือกลุ่มอะตอมโลหะทรานซิชัน (E_{TM}) ดังแสดงในรูปที่ 3.6 มาคำนวณหาพลังงานในการยึดเหนี่ยว (binding energy: E_b) ดังนี้

$$E_b = E_{TM/SDG} - E_{SDG} - E_{TM}$$

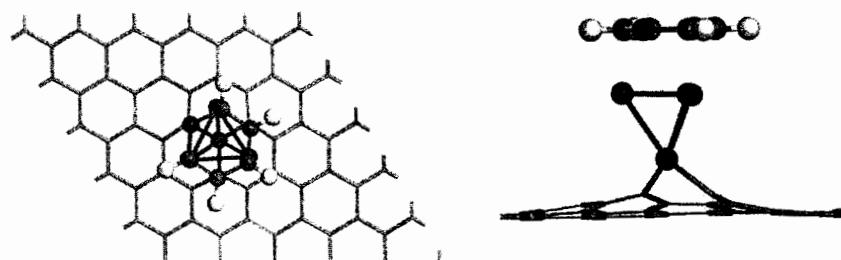


รูปที่ 3.6 กราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวที่เจือด้วยอะตอมหรือกลุ่มอะตอมโลหะทรานซิชัน (TM/SDG), พื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยว (SDG) และอะตอมหรือกลุ่มอะตอมโลหะทรานซิชัน (TM)

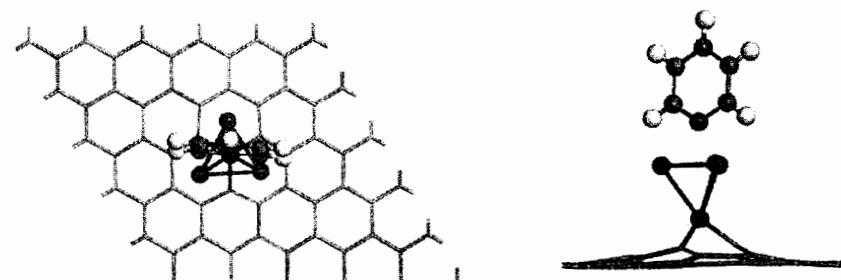
5) หลังจากนั้นนำพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวที่เจือด้วยอะตอมหรือกลุ่มอะตอมโลหะทรานซิชันที่เสถียรแล้วมาเติมโมเลกุลสารอินทรีย์ระเหยง่าย (สาร VOCs) ที่จะให้คุณภาพ ในที่นี้จะทำการศึกษาการคุณภาพสารอินทรีย์ระเหยง่าย 5 ชนิด ได้แก่ benzene thiophene pyridine pyrrole และ furan ดังรูปที่ 3.7 โดยจะพิจารณาการวางแผนตัวของโมเลกุลสาร VOCs บนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวที่เจือด้วยอะตอมหรือกลุ่มอะตอมโลหะทรานซิชัน โดยในงานวิจัยนี้จะแยกพิจารณาการวางแผนตัวของโมเลกุลสาร VOCs ออกเป็น 2 แบบ คือ โมเลกุลของสาร VOCs ขนาดกับระบบพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวที่เจือด้วยโลหะทรานซิชัน และ โมเลกุลของสาร VOCs ตั้งจากกับระบบของพื้นผิว กราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวที่เจือด้วยโลหะทรานซิชันดังแสดงในรูปที่ 3.6 และ 3.7 ซึ่งการวางแผนโมเลกุล VOCs ตั้งจากกับระบบของพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวนั้น จะหันด้านที่มี heteroatom เข้าหาโลหะทรานซิชันบนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยว เพื่อให้ครอบคลุมลักษณะการคุณภาพที่เป็นไปได้



รูปที่ 3.7 โครงสร้างโมเลกุล VOCs



รูปที่ 3.8 โครงสร้างด้านบน และด้านล่าง การวางโมเลกุล VOCs ขนาดกับระนาบพื้นผิว กราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยว



รูปที่ 3.9 โครงสร้างด้านบน และด้านล่าง การวางโมเลกุล VOCs ตั้งฉากกับระนาบพื้นผิว กราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยว

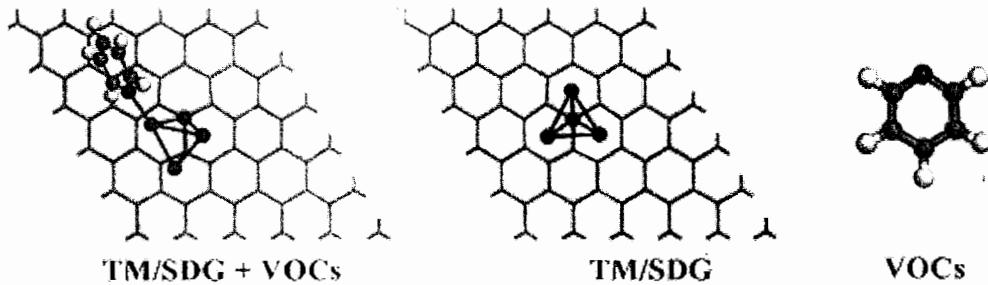
6) จากนั้นคำนวณโครงสร้างซึ่งเป็นไปตามระเบียบวิธี Density functional theory (DFT) โดยใช้ฟังก์ชัน PW91 เบจิสเซทคือ DNP ของโปรแกรม Dmol³ ในชุดโปรแกรม Materials Studio 5.5 หลังจากทำการคำนวณเสร็จจะได้โครงสร้างที่มีความเสถียรมากที่สุด

7) ต่อมานำโมเลกุลสาร VOCs ไปคำนวณที่สภาวะเดี่ยวกันกับพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวที่เจือด้วยอะตอมหรือกลุ่มอะตอมโลหะทรานซิชัน และการคูดซับสาร VOCs บนอะตอมหรือกลุ่มอะตอมโลหะทรานซิชันที่เจือนบนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยว เพื่อใช้ในการคำนวณหาพลังงานในการคูดซับ

8) นำพลังงานที่ได้จากการคำนวณพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวที่เจือด้วยอะตอมหรือกลุ่มอะตอมโลหะทรานซิชัน ($E_{TM/SDG}$) พื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวที่เจือด้วยอะตอมหรือกลุ่มอะตอมโลหะทรานซิชันที่

ดูดซับสาร VOCs ($E_{TM/SDG + VOCs}$) และไม่เลกุลสาร VOCs (E_{VOCs}) ดังแสดงในรูปที่ 3.6 มาคำนวณหาผลลัพธ์ในการดูดซับดังนี้

$$E_{ads} = E_{TM/SDG + VOCs} - E_{TM/SDG} - E_{VOCs}$$



รูปที่ 3.10 การดูดซับสาร VOCs บนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวที่เจือด้วยโลหะทรานซิชัน (TM/SDG + VOCs), พื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวที่เจือด้วยโลหะทรานซิชัน (TM/SDG) และไม่เลกุล (VOCs)
9) รวมรวมและวิเคราะห์ข้อมูล ดังต่อไปนี้

9.1 วิเคราะห์โครงสร้างกับค่าผลลัพธ์ในการดูดซับสาร VOCs บนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวที่เจือด้วยโลหะทรานซิชัน

9.2 วิเคราะห์ PDOS ของการดูดซับสาร VOCs บนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวเจือด้วยโลหะทรานซิชัน

10) สรุปผลการทดลอง

บทที่ 4

ผลการคำนวณและวิเคราะห์ผลการคำนวณ

ในการศึกษาการดูดซับสารอินทรีย์ระเหย่าย (VOCs) 5 ชนิด ได้แก่ benzene thiophene furan pyrrole และ pyridine บนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยว (single vacancy graphene, SDG) ที่เจือด้วยโลหะtransition 4 ชนิด คือ แพลเลเดียม (Pd), แพลทินัม (Pt), ทองคำ (Au) และเงิน(Ag) ซึ่งสามารถแบ่งการศึกษาออกเป็น 2 ส่วนด้วยกัน ดังนี้

- 4.1 การศึกษาพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวที่เจือด้วยอะตอมโลหะtransition 4 ชนิด
- 4.2 การศึกษาพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวที่เจือด้วยกลุ่มอะตอมโลหะtransition 4 ชนิด
(4 อะตอม)

4.1 การศึกษาพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวที่เจือด้วยอะตอมโลหะtransition 4 ชนิด

การศึกษาพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวที่เจือด้วยอะตอมโลหะtransition 4 ชนิด ได้แก่ แพลเลเดียม แพลทินัม ทองคำ และเงิน แบ่งออกเป็น 2 ส่วนด้วยกัน ดังนี้

- 4.1.1 การศึกษาค่าพลังงานการยึดเหนี่ยว (Binding Energy, E_b)
- 4.1.2 การศึกษาค่าพลังงานการดูดซับ (Adsorption Energy, E_{ads}) ของสารอินทรีย์ระเหย่าย

จ่าย

4.1.1 การศึกษาค่าพลังงานการยึดเหนี่ยว (Binding Energy, E_b)

ในการศึกษาค่าพลังงานการยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมโลหะtransition 4 ชนิดกับพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยว โดยการเจืออะตอมโลหะtransition 4 ชนิด ได้แก่ แพลเลเดียม แพลทินัม ทองคำ และเงินลงบนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวโดยการคำนวณทางเคมีความต้ม แล้วทำการปรับโครงสร้างที่เสถียรของพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยว รวมไปถึงอะตอมหรือกลุ่มอะตอมของโลหะtransitionโดยใช้ระเบียบวิธี Density Functional Theory (DFT) ด้วยฟังก์ชันการประมาณค่าแบบทั่วไป (GGA) ชนิด PW91 เบซิสเซ็ทคือ DNP คำนวณโดยใช้โปรแกรม Dmol³ ในชุดโปรแกรม Materials Studio 5.5 หลังจากได้โครงสร้างที่เสถียรของพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวแล้วทำการคำนวณค่าพลังงานในการยึดเหนี่ยว (E_b) ระหว่างโลหะtransition 4 ชนิดกับพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยว จากนั้นจึงศึกษาโครงสร้างที่เสถียรและพลังงานในการยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมโลหะtransition 4 ชนิดกับพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยว ดังแสดงในตารางที่ 4.1 รวมไปถึงเปรียบเทียบค่าพลังงานการยึดเหนี่ยวระหว่างพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยว กับโลหะtransition 4 ชนิด

จากผลการศึกษาพบว่า ค่าพลังงานในการยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมโลหะทรายชั้นแต่ละชนิดที่เจือบนพื้นผิวน้ำฟีนแบบช่องว่างเดี่ยว มีค่าตั้งแต่ -1.98 eV ถึง -6.85 eV โดยโลหะทรายชั้นที่ให้ค่าพลังงานในการยึดเหนี่ยวบนพื้นผิวน้ำฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวมากที่สุดคืออะตอมแพลทินัม ซึ่งมีค่าพลังงานในการยึดเหนี่ยวเท่ากับ -6.85 eV นอกจากนั้นแล้วยังพบว่าค่าพลังงานในการยึดเหนี่ยวระหว่างโลหะทรายชั้นกับพื้นผิวน้ำฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวทั้งหมดมีค่ามากกว่า 1 eV ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอะตอมโลหะทรายชั้นทั้งสี่ชนิดสามารถยึดจับได้ดีบนพื้นผิวน้ำฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวเนื่องจากค่าพลังงานยึดเหนี่ยวที่ได้มีค่าอยู่ในช่วงการดูดซับทางเคมี ส่งผลให้โลหะทรายชั้นเหล่านี้มีศักยภาพที่จะใช้เป็นโลหะสำหรับเจือลงบนพื้นผิวน้ำฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวเพื่อให้สาร VOCs มาเกาะบนโลหะทรายชั้นทั้งสี่ชนิดนี้

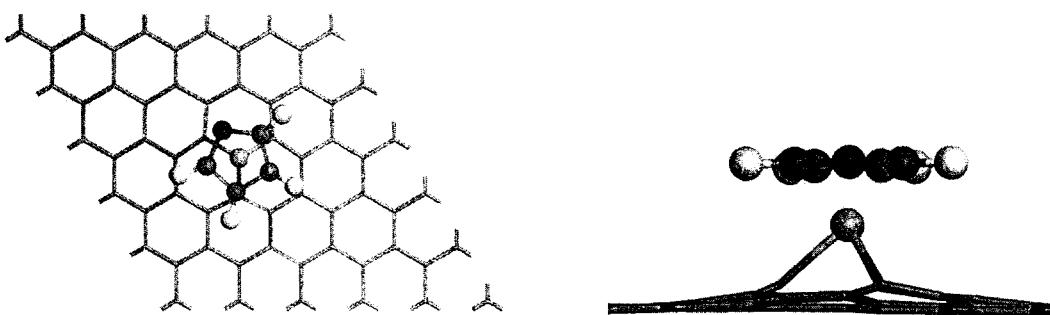
ตารางที่ 4.1 โครงสร้าง พลังงานในการยึดเหนี่ยว (E_b) และระยะห่างระหว่างโลหะทรายชั้นกับพื้นผิวน้ำฟีนแบบช่องว่างเดี่ยว

โลหะ	โครงสร้าง (ด้านบน)	โครงสร้าง (ด้านข้าง)	E_b (eV)	R (Å)
Pd			-5.45	1.951
Pt			-6.85	1.957
Au			-2.33	2.093
Ag			-1.98	2.270

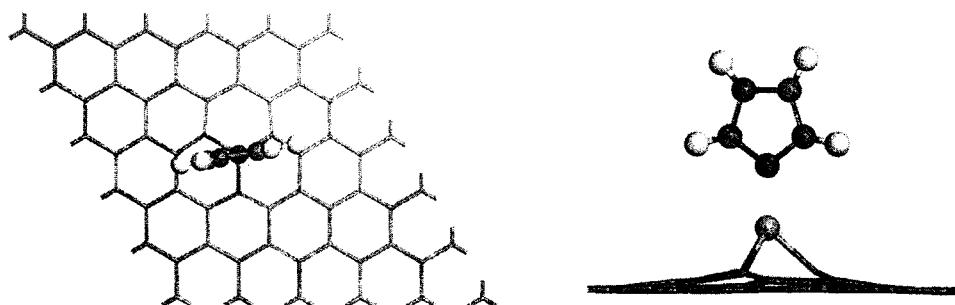
จากตารางที่ 4.1 เมื่อพิจารณาระยะห่างระหว่างอะตอมของโลหะทรายชั้นทั้งสี่ชนิดนี้ กับพื้นผิวน้ำฟีนแบบช่องว่างเดี่ยว พบร้าค่าระยะห่างดังกล่าวมีค่าอยู่ในช่วง 1.957 – 2.270 Å ซึ่งค่อนข้างใกล้กับพื้นผิวน้ำฟีนแบบช่องว่างเดี่ยว จึงส่งผลให้อันตรกิริยาระหว่างโลหะทรายชั้นกับพื้นผิวน้ำฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวมีค่ามาก นั่นคือพลังงานยึดเหนี่ยวของโลหะทรายชั้นมีค่าสูงนั่นเอง

4.1.2 การศึกษาค่าพลังงานการดูดซับ (Adsorption Energy, E_{ads}) ของสารอินทรีระเหยง่าย

ในหัวข้อที่ผ่านมาได้ศึกษาโครงสร้างที่เสถียรและพลังงานในการยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมโลหะทราบซิชันกับพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดียว พบว่าอะตอมโลหะทราบซิชันทั้งสี่ชนิดสามารถยึดจับได้บนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดียว ส่วนในหัวข้อนี้ได้ทำการศึกษาโครงสร้างที่เสถียรและพลังงานในการดูดซับสาร VOCs (E_{ads}) บนโลหะทราบซิชันที่เจอบนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดียว โดยจะแยกพิจารณาการวางแผนตัวของโมเลกุลสาร VOCs ออกเป็น 2 แบบ คือ โมเลกุลของสาร VOCs วางแผนกับระนาบพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดียว และโมเลกุลของสาร VOCs วางแผนต่างจากกับระนาบของพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดียวเพื่อให้ครอบคลุมลักษณะการดูดซับที่เป็นไปได้ดังแสดงใน รูปที่ 4.1-4.2



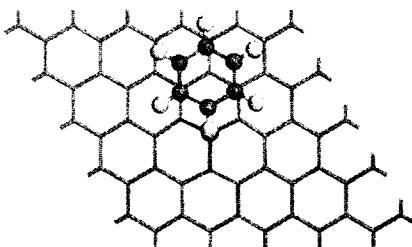
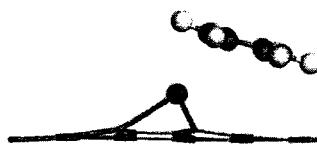
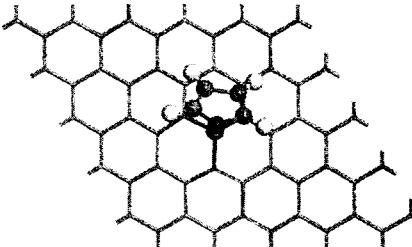
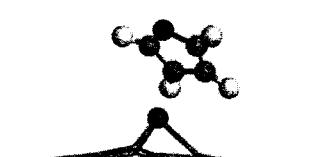
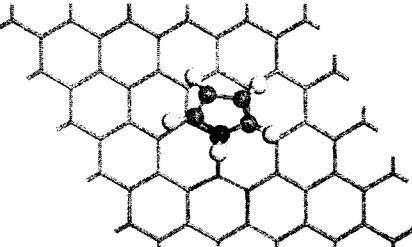
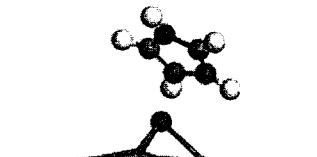
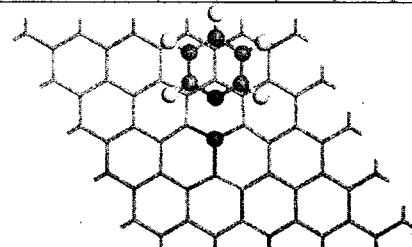
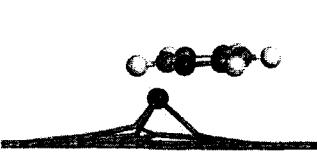
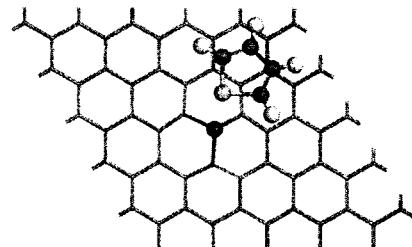
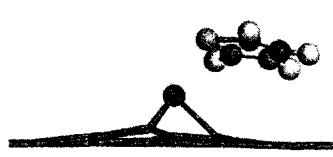
รูปที่ 4.1 โครงสร้างด้านบนและด้านล่างการวางแผนโมเลกุล VOCs บนกับระนาบพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดียว



รูปที่ 4.2 โครงสร้างด้านบน และด้านล่าง การวางแผนโมเลกุล VOCs ตั้งฉากกับระนาบพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดียว

โดยการคำนวณทางเคมีค่อนต้มทำการปรับโครงสร้างที่เสถียรของพื้นผิวเป้าหมายโดยใช้ระเบียบวิธี Density Functional Theory ด้วยพังก์ชันการประมาณค่าแบบทั่วไป (GGA) ชนิด PW91 เบซิสเซทคือ DNP คำนวณโดยใช้โปรแกรม Dmol³ ในชุดโปรแกรม Materials Studio 5.5 เมื่อได้โครงสร้างที่เสถียรของโมเลกุลเป้าหมายแล้วทำการคำนวณค่าพลังงานในการดูดซับสาร VOCs บนอะตอมโลหะทราบซิชันที่ถูกเจอบนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดียว ดังแสดงในตารางที่ 4.2-4.5

ตารางที่ 4.2 โครงสร้างและพลังงานในการดูดซึบสาร VOCs (E_{ads}) บนอะตอมแพลเลเดียมที่ถูกเจือบนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยว

VOCs	โครงสร้าง (ด้านบน)	โครงสร้าง (ด้านข้าง)	E_{ads} (eV)
benzene			-1.15
furan			-0.95
pyrrole			-1.14
pyridine			-1.78
thiophene			-1.17

ตารางที่ 4.3 โครงสร้างและพลังงานในการดูดซึบสาร VOCs (E_{ads}) บนอะตอมแพลทินัมที่ถูกเจือบนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยว

VOCs	โครงสร้าง (ด้านบน)	โครงสร้าง (ด้านข้าง)	E_{ads} (eV)
benzene			-1.40
furan			-0.94
pyrrole			-1.14
pyridine			-1.78
thiophene			-1.23

ตารางที่ 4.4 โครงสร้างและพลังงานในการติดซับสาร VOCs (E_{ads}) บนอะตอมทองคำที่ถูกเจือบนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยว

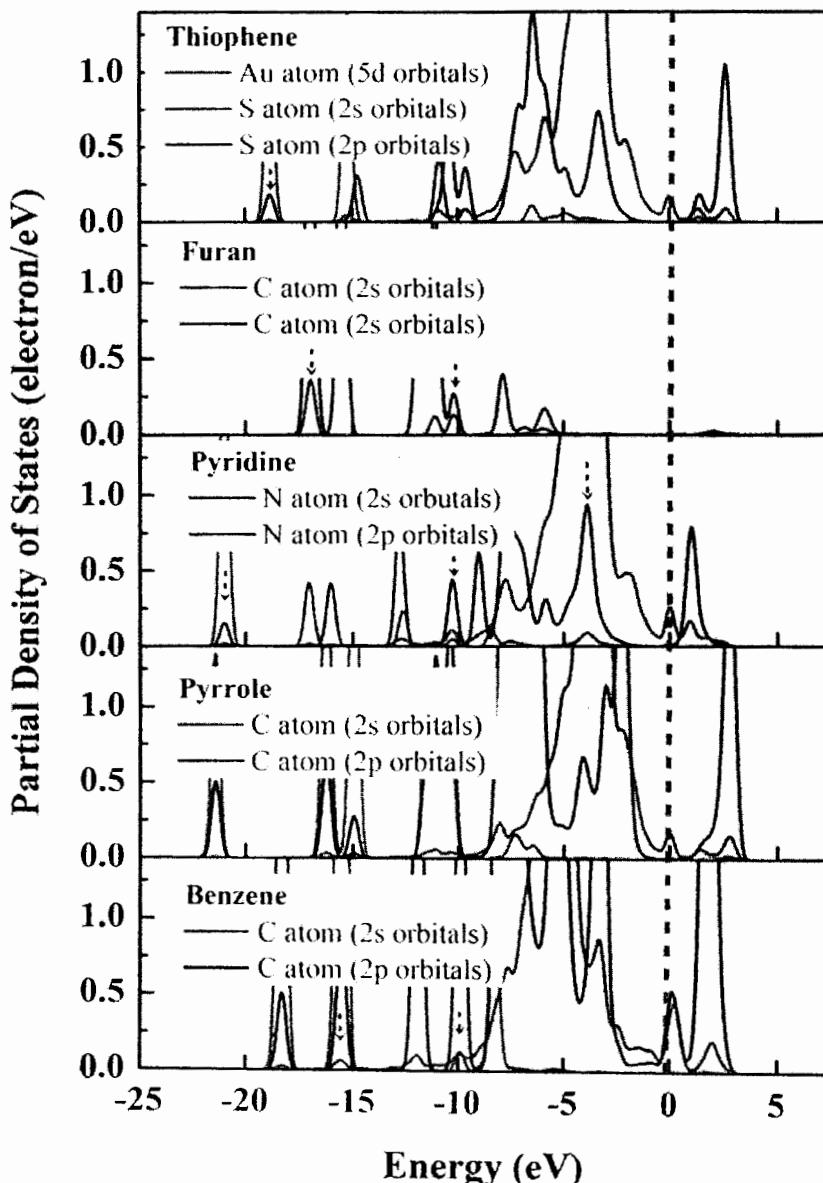
VOCs	โครงสร้าง (ด้านบน)	โครงสร้าง (ด้านข้าง)	E_{ads} (eV)
benzene			-1.54
furan			-1.47
pyrrole			-1.80
pyridine			-2.23
thiophene			-2.06

ตารางที่ 4.5 โครงสร้างและพลังงานในการดูดซับสาร VOCs (E_{ads}) บนอะตอมเงินที่ถูกเจือบพื้นผิว กราฟีน
แบบช่องว่างเดี่ยว

VOCs	โครงสร้าง (ด้านบน)	โครงสร้าง (ด้านข้าง)	E_{ads} (eV)
benzene			-1.51
furan			-1.34
pyrrole			-1.61
pyridine			-2.09
thiophene			-1.50

จากผลการศึกษาพบว่าค่าพลังงานในการดูดสาร VOCs บนอะตอมโลหะทรานซิชันแต่ละชนิดที่ถูกเจือบนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดียวมีค่าอยู่ในช่วง -0.94 eV ถึง -2.23 eV โดยสาร VOCs สามารถดูดซับบนอะตอมทองคำได้ดีที่สุด รองลงมาคืออะตอมเงิน แพลทินัม และแพลเลเดียมที่ถูกเจือนบนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดียวตามลำดับ ตารางที่ 4.2 – 4.5 แสดงการดูดซับสาร VOCs ทั้งห้าชนิดบนพื้นผิวกราฟีนที่เจือด้วยอะตอมโลหะทรานซิชันแต่ละชนิด รวมไปถึงค่าพลังงานในการดูดซับสาร VOCs แต่ละชนิดด้วย ผลการศึกษาพบว่าอันตรกิริยาการดูดซับที่สำคัญมี 2 ชนิด ได้แก่ X-Interaction (X-Int) และ C-Interaction (C-Int) โดย X-Int เป็นอันตรกิริยาการดูดซับที่เกิดขึ้นระหว่าง heteroatom ของสาร VOCs กับโลหะทรานซิชัน ซึ่งอันตรกิริยาการดูดซับนี้จะเกิดขึ้นเมื่อเกิดการดูดซับระหว่าง pyridine และ thiophen กับ โลหะทรานซิชันที่ถูกเจือนบนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดียว เนื่องจาก heteroatom จะเพิ่มความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในวงอะโรมาติกจึงส่งผลค่าพลังงานการดูดซับเพิ่มขึ้น ส่วนอันตรกิริยาการดูดซับแบบ C-Int จะเกิดขึ้นระหว่างอะตอมคาร์บอนของสาร VOCs กับกับโลหะทรานซิชัน ซึ่งอันตรกิริยาการดูดซับนี้จะเกิดขึ้นเมื่อเกิดการดูดซับระหว่าง benzene, pyrrole และ furan กับโลหะทรานซิชันที่ถูกเจือนบนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดียว ซึ่งผลการศึกษาที่ได้นั้นสอดคล้องกับการศึกษาของ Hussain และคณะ¹⁵ ที่พบว่าอันตรกิริยาในการดูดซับ ที่เสียรของ thiophene และ pyridine บนกลุ่มอะตอมของ titanium ($Ti_6O_8(OH)_8$) ที่เจือด้วยอะตอมของเงิน (Ag) จะเกิดระหว่าง heteroatom กับโลหะทรานซิชัน ส่วนในกรณีของ napthalene และ benzofuran อันตรกิริยาในการดูดซับที่เสียรจะเกิดระหว่างคาร์บอนและโลหะทรานซิชัน โดยสามารถยืนยันผลการศึกษาโดยใช้ความหนาแน่นอิเล็กตรอนในแต่ละระดับพลังงาน (Partial density of states, PDOS) ของการดูดซับสาร VOCs บนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดียวที่เจือด้วยอะตอมโลหะทรานซิชันดังแสดงในรูปที่ 4.3 ซึ่งจะแสดงให้เห็นว่า d օร์บิทัลของโลหะทรานซิชันสามารถซ้อนเหลือม (Overlap) กับ s และ p օร์บิทัลของ heteroatom ของสาร VOCs ในกรณีของ pyridine และ thiophene ส่วนกรณีของ benzene, pyrrole และ furan จะเห็นว่า d օร์บิทัลของโลหะทรานซิชันสามารถซ้อนเหลือม (Overlap) กับ s และ p օร์บิทัลของ carbon atom ของสาร VOCs ได้อย่างชัดเจนตั้งแต่ระดับพลังงาน -20.00 ถึง -2.50 eV ที่ระดับพลังงานต่ำกว่าระดับเฟอร์มี (Fermi level) และ พบร้า van der waal (vdW) เป็นอันตรกิริยาที่สำคัญในการเกิดพันธะระหว่างพื้นผิwtawดูดซับและตัวถูกดูดซับ นั่นคือ แรงแวนเดอร์วัลล์ (vdW) จะเพิ่มค่าพลังงานการดูดซับให้สูงขึ้นนั่นเอง

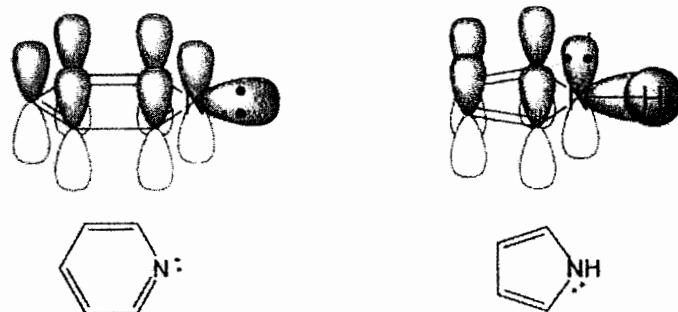
และเมื่อพิจารณาค่าอิเล็กโตรเนกติวิตี้ (Electronegativity, EN) จะเห็นว่าทองคำมีค่า EN ที่สูงกว่าอะตอมของเงิน แพลเลเดียม และแพลทินัม (Au = 2.54, Pt = 2.28, Pd = 2.20 และ Ag = 1.93) จึงทำให้อะตอมของทองคำมีความสามารถในการรับอิเล็กตรอนจากสารอินทรีย์ง่ายได้ดีที่สุดทำให้พื้นผิวที่เจือด้วยอะตอมทองคำนี้สามารถดูดซับสารอินทรีย์ง่ายได้ดีที่สุด



รูปที่ 4.3 ความหนาแน่นอิเล็กตรอน (Density of states, DOS) ในแต่ละระดับพลังงาน
ของการคุณ化的 VOCs บนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวที่เจือด้วยอะตอมทองคำ

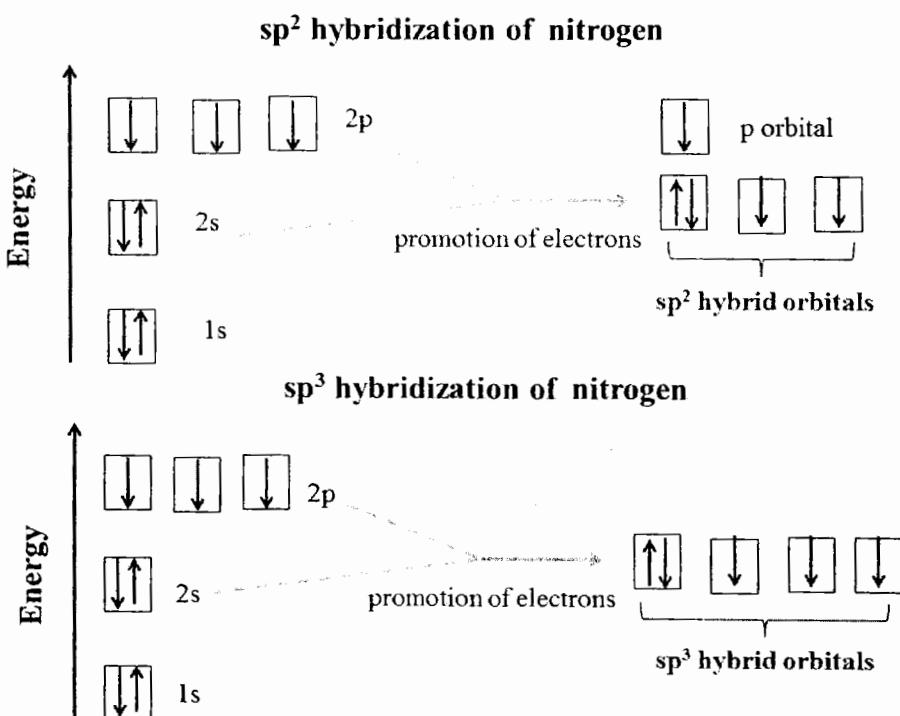
จากการศึกษาพบว่า Pyridine เป็นสาร VOCs ที่ถูกคุณ化ได้ดีบนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวที่เจือด้วยอะตอมโลหะทรานซิชันทุกชนิด โดยเฉพาะบนอะตอมของทองคำที่มีพลังงานการคุณ化สูงถึง -2.23 eV เนื่องจากอะตอมในโครงสร้างของ pyridine มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว (lone pair electron) ที่อยู่ใน sp^2 orbital ที่พร้อมจะเกิดพันธะเคมีได้รวดเร็วกว่า thiophene และ furan และสาเหตุที่ pyridine ถูกคุณ化ได้ดีกว่า pyrrole เพราะ อะตอมในโครงสร้างของ pyrrole มีอิเล็กตรอนครบตามกฎออกเตต (Octet rule) แต่อะตอม

ในโครงสร้างของ pyridine มีอิเล็กตรอนเพียงแค่ 6 อิเล็กตรอนซึ่งไม่เป็นไปตามกฎออกเตตและดังรูปที่ 4.4



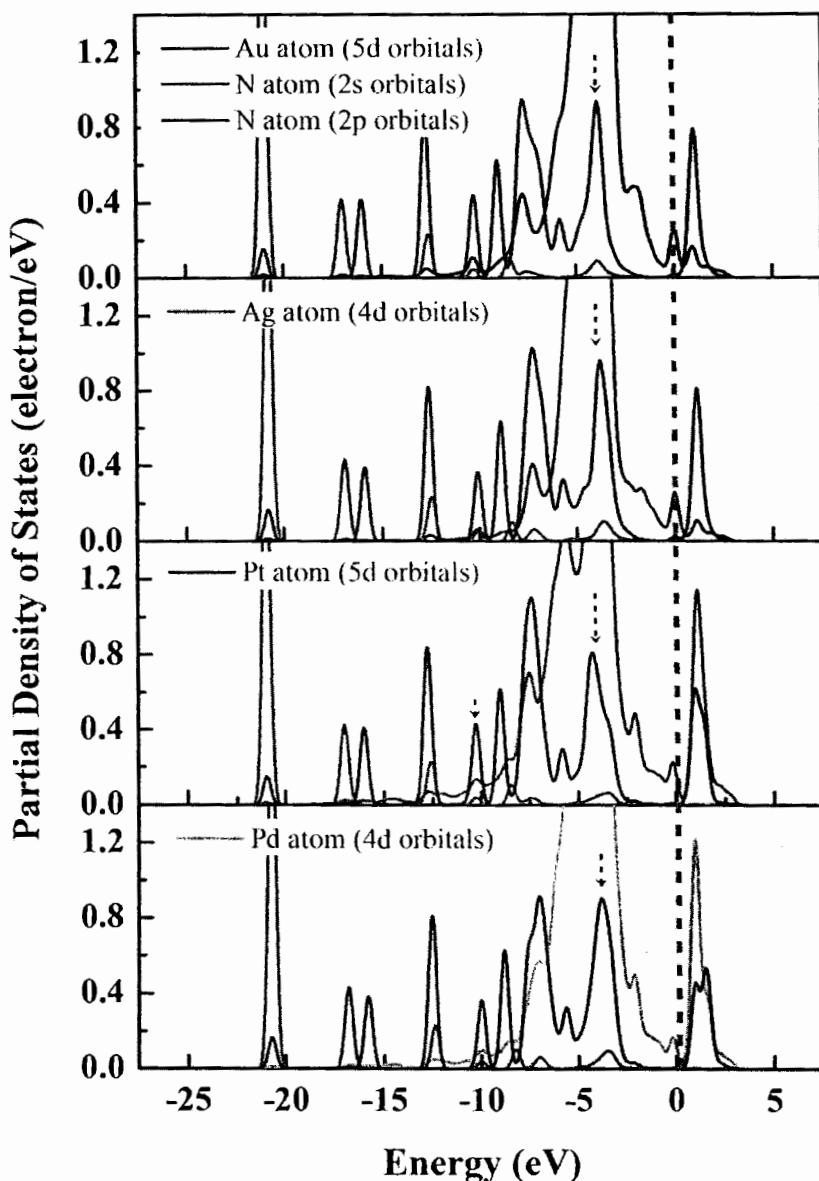
รูปที่ 4.4 โครงสร้างของ pyridine (ซ้าย) และ pyrrole (ขวา)

ในโครงสร้างของ pyridine มี hybridization แบบ sp^2 เกิดจากการที่ N .นำอิเล็กตรอนใน 2s orbitals และ 2p orbitals มาผสมกันเกิดเป็น sp^2 orbitals และยังมี p orbital ที่ว่างอยู่ ซึ่งต่างจากในโครงสร้างของ pyrrole ที่มี hybridization แบบ sp^3 เกิดจากการที่ N .นำอิเล็กตรอนใน 2s orbitals และ 2p orbitals มาผสมกันเกิดเป็น sp^3 orbitals ดังรูป 4.5



รูปที่ 4.5 การเกิด hybridization ของอะตอมในโครงสร้าง

โดยสามารถยืนยันผลโดยใช้ความหนาแน่นอิเล็กตรอนในแต่ละระดับพลังงาน (Partial density of states, PDOS) ของการคัดซับสาร VOCs บนพื้นผิวกราฟฟินแบบช่องว่างเดียวที่เจือด้วยอะตอมโลหะทรานซิชันดังแสดงในรูปที่ 4.6 ซึ่งจะแสดงให้เห็นว่า d ออร์บิทัลของโลหะทรานซิชันทั้ง 4 ชนิดสามารถซ้อนเหลือม (Overlap) กับ s และ p ออร์บิทัลของสาร VOCs ได้อย่างชัดเจนตั้งแต่ระดับพลังงาน -20.00 ถึง -2.50 eV ที่ระดับพลังงานต่ำกว่าระดับเฟอร์มี (Fermi level)



รูปที่ 4.6 ความหนาแน่นอิเล็กตรอน (Density of states, DOS) ในแต่ละระดับพลังงานของการคัดซับสาร VOCs บนพื้นผิวกราฟฟินแบบช่องว่างเดียวที่เจือด้วยอะตอมโลหะทรานซิชัน

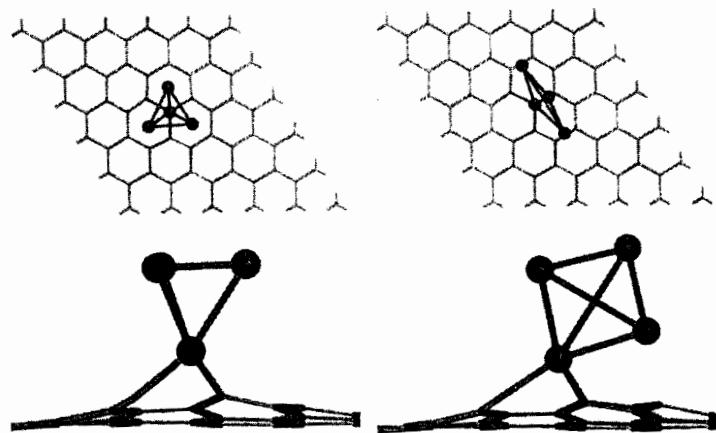
4.2 การศึกษาพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวที่เจือด้วยกลุ่มอะตอมโลหะทรานซิชัน (4 อะตอม) จ ฯ ก การศึกษาพลังงานการยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมโลหะทรานซิชันกับพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยว และ การศึกษาค่าพลังงานการดูดซับสาร VOCs บนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวที่เจือด้วยอะตอมโลหะทรานซิชันทั้งสี่ชนิดพบว่า โลหะทรานซิชันสามารถยึดเกาะได้ดีบนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยว ดังนั้นพื้นผิวเตรียม ได้จึงมีความเหมาะสมสำหรับใช้เป็นตัวดูดซับสาร VOCs นอกจากนั้นแล้วพบว่าตัวดูดซับที่เตรียมได้สามารถดูดซับสาร VOCs ได้ดีอีกด้วย แต่อย่างไรก็ตามในความเป็นจริงแล้วการเจือโลหะได้ๆลงบนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวนั้นโลหะจะเกาะกันเป็นกลุ่ม (cluster) เพื่อให้สามารถเกาะติดกับพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวได้ดียิ่งขึ้น ในส่วนนี้จึงทำการศึกษาพื้นผิว กราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวที่เจือด้วยกลุ่มอะตอมโลหะทรานซิชันขนาด 4 อะตอม เนื่องจากกลุ่มอะตอมขนาด 4 อะตอมของโลหะทรานซิชันมีความเสถียรพอสมควรบนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวและยังใช้เวลาในการคำนวณในระดับที่เหมาะสม ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาการเจือกลุ่มอะตอมขนาด 4 อะตอมของโลหะทรานซิชันบนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวได้ เพื่อเปรียบเทียบค่าพลังงานการยึดเหนี่ยวและพลังงานการดูดซับที่เสถียรและเหมาะสมที่สุดโดยจะแบ่งการศึกษาออกเป็น 2 ส่วนด้วยกัน ดังนี้

4.2.1 การศึกษาค่าพลังงานการยึดเหนี่ยว (Binding Energy, E_b)

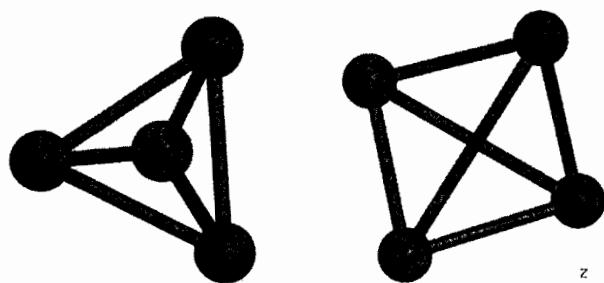
การศึกษาค่าพลังงานการดูดซับ (Adsorption Energy, E_{ads}) ของสารอินทรีย์ระเหยจ่าย

4.2.1 การศึกษาค่าพลังงานการยึดเหนี่ยว (Binding Energy, E_b)

ในการศึกษาค่าพลังงานการยึดเหนี่ยวระหว่างกลุ่มโลหะทรานซิชันกับพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยว โดยการเจือกลุ่มอะตอมโลหะทรานซิชัน 4 ชนิด ได้แก่ แพลเลตเตียม แพลทินัม ทองคำ และเงิน ลงบนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างแสดงดังรูปที่ 4.7 โดยกลุ่มอะตอมโลหะทรานซิชัน 4 อะตอมมีโครงสร้างที่เสถียรอยู่ 2 แบบ ได้แก่ แบบชนิด A มีลักษณะคล้ายกับทรงสี่เหลี่ยม (Tetrahedral) และ แบบชนิด B มีลักษณะคล้ายกับสี่เหลี่ยมแบบราบ (Square planar) แสดงดัง รูปที่ 4.8 ศึกษาโดยการคำนวณทางเคมีความต้มทำการปรับโครงสร้างที่เสถียรของพื้นผิวเป้าหมายโดยใช้ระเบียบวิธี Density Function Theory ด้วยฟังก์ชันการประมาณค่าแบบทั่วไป (GGA) ชนิด PW91 เบซิสเซทคือ DNP คำนวณโดยใช้โปรแกรม Dmol³ ในชุดโปรแกรม Materials Studio 5.5 เมื่อได้โครงสร้างที่เสถียรของพื้นผิวเป้าหมายแล้วทำการคำนวณค่าพลังงานในการยึดเหนี่ยวระหว่างโลหะทรานซิชันกับพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวจากนั้นทำการศึกษาโครงสร้างที่เสถียรและพลังงานในการยึดเหนี่ยวระหว่างกลุ่มอะตอมโลหะทรานซิชันกับพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวดังแสดงในตารางที่ 4.6



รูปที่ 4.7 การเจือกลุ่มอะตอมขนาด 4 อะตอมของโลหะทรานซิชันบนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดียว ชนิด A มีโครงสร้างแบบ tetrahedral (ซ้าย) และชนิด B มีโครงสร้างแบบ square planar



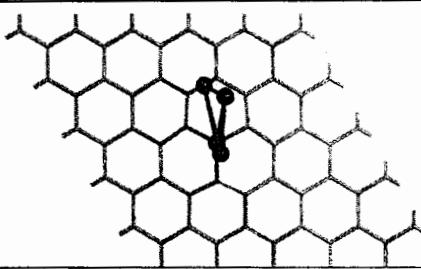
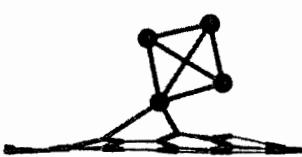
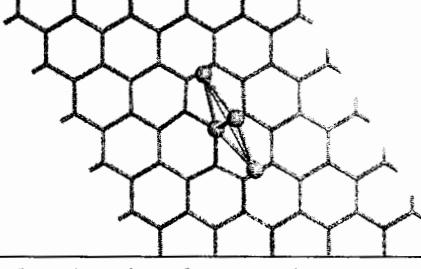
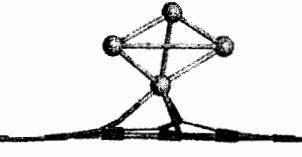
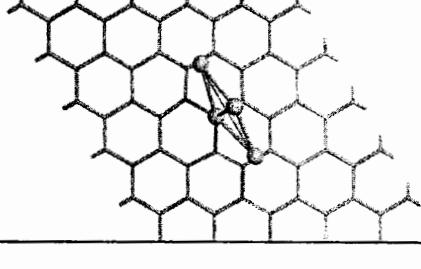
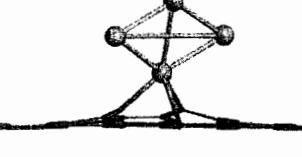
รูปที่ 4.8 โครงสร้างของกลุ่มอะตอมโลหะทรานซิชันขนาด 4 อะตอม ชนิด A มีโครงสร้างแบบ tetrahedral (ซ้าย) และชนิด B มีโครงสร้างแบบ square planar

จากการศึกษาพบว่า ค่าพลังงานในการยึดเหนี่ยวของกลุ่มอะตอมโลหะทรานซิชันแต่ละชนิดบนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดียวมีค่าตั้งแต่ -2.55 eV ถึง -7.83 eV ซึ่งกลุ่มอะตอมขนาดสี่อะตอมของโลหะทรานซิชันที่ให้ค่าพลังงานในการยึดเหนี่ยวบนกราฟีนแบบช่องว่างเดียวมากที่สุดคือกลุ่มอะตอมของแพลทินัมชนิด A ซึ่งมีค่าพลังงานในการยึดจับเท่ากับ -7.83 eV นอกจากนั้นยังพบว่าพลังงานในการยึดเหนี่ยวระหว่างกลุ่มอะตอมโลหะทรานซิชันกับพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดียวทั้งหมดมีค่ามากกว่า 1 eV แสดงให้เห็นว่ากลุ่มอะตอมโลหะทรานซิชันทั้งสี่ชนิดสามารถยึดจับได้ดีบนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดียวเนื่องจากค่าพลังงานยึดเหนี่ยวมีค่าอยู่ในช่วงของการดูดซับทางเคมี ส่งผลให้โลหะทรานซิชันเหล่านี้มีความเสถียรบนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดียวซึ่งมีศักยภาพที่จะใช้เป็นโลหะสำหรับเจือลงบนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดียวเพื่อให้สาร VOCs มาก่อนโลหะทรานซิชันทั้งสี่ชนิดนี้ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกมาเฉพาะ โครงสร้างที่มีความเสถียรที่สุดของแต่ละโลหะทรานซิชัน สำหรับการยึดเหนี่ยวบนกราฟีนแบบช่องว่างเดียว (แพลเลเดียมชนิด A, แพลทินัมชนิด A, ทองคำชนิด B, และเงินชนิด B)

ตารางที่ 4.6 โครงสร้างและพลังงานในการยึดเหนี่ยว (E_b) ระหว่างกลุ่มอะตอมโลหะiranชั้น 4 อะตอมกับพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยว

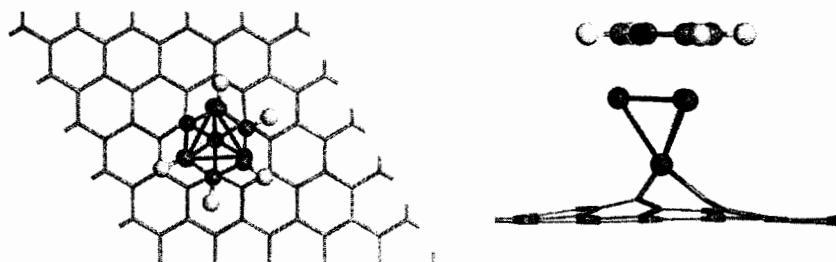
โลหะ	โครงสร้าง (ด้านบน)	โครงสร้าง (ด้านข้าง)	E_b (eV)
Pd ₄ (ชนิด A)			-5.82
Pt ₄ (ชนิด A)			-7.83
Au ₄ (ชนิด A)			-3.24
Ag ₄ (ชนิด A)			-2.55
Pd ₄ (ชนิด B)			-4.89

ตารางที่ 4.6 โครงสร้างและพลังงานในการยึดเหนี่ยว (E_b) ระหว่างกลุ่มอะตอมโลหะทรายชิ้น 4 อะตอมกับพื้นผิวกราฟีนแบบซ่องว่างเดี่ยว (ต่อ)

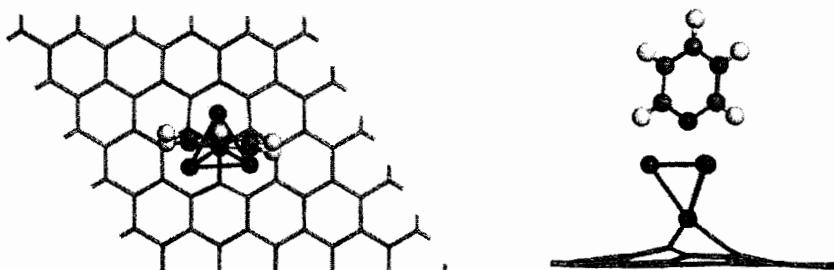
โลหะ	โครงสร้าง (ด้านบน)	โครงสร้าง (ด้านข้าง)	E_b (eV)
Pt ₄ (ชนิด B)			-5.30
Au ₄ (ชนิด B)			-3.41
Ag ₄ (ชนิด B)			-3.17

4.2.2 การศึกษาค่าพลังงานการดูดซับ (Adsorption Energy, E_{ads}) ของสารอินทรีย์ระเหยง่าย

ในหัวข้อที่ผ่านมาได้ศึกษาโครงสร้างที่เสถียรและพลังงานในการยึดเหนี่ยวระหว่างกลุ่มอะตอมโลหะ ทรานซิชันกับพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดียวพบว่ากลุ่มอะตอมโลหะทรานซิชันทั้งสี่ชนิดสามารถยึดจับได้บนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดียว ส่วนในหัวข้อนี้ได้ทำการศึกษาโครงสร้างที่เสถียรและพลังงานในการดูดซับสาร VOCs (E_{ads}) บนโลหะทรานซิชันที่ถูกเจือบนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดียว โดยงานวิจัยนี้จะแยกพิจารณาการวางแผนของโมเลกุลสาร VOCs ออกเป็น 2 แบบ คือ โนมด A โมเลกุลของสาร VOCs ขนาดกับขนาดพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดียว และโนมด B โมเลกุลของสาร VOCs ตั้งฉากกับขนาดของพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดียวแสดงดังรูปที่ 4.9-4.10 ศึกษาโดยการคำนวณทางเคมีความตั้มทำการปรับโครงสร้างที่เสถียรของพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดียว โดยใช้ระเบียบวิธี Density Functional Theory ด้วยฟังก์ชันการประมาณค่าแบบทั่วไป (GGA) ชนิด PW91 คำนวณโดยใช้โปรแกรม Dmol³ ในชุดโปรแกรม Materials Studio 5.5 เมื่อปรับโครงสร้างที่เสถียรของพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดียว แล้วทำการคำนวณค่าพลังงานในการดูดซับสาร VOCs บนอะตอมโลหะทรานซิชันที่ถูกเจือบนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดียว จากนั้นทำการศึกษาโครงสร้างที่เสถียรและพลังงานในการดูดซับสาร VOCs บนกลุ่มอะตอมโลหะทรานซิชันกับพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดียวดังแสดงในตารางที่ 4.7-4.10



รูปที่ 4.9 โครงสร้างด้านบน และด้านล่าง การวางแผนของโมเลกุล VOCs ขนาดกับขนาด พื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดียว

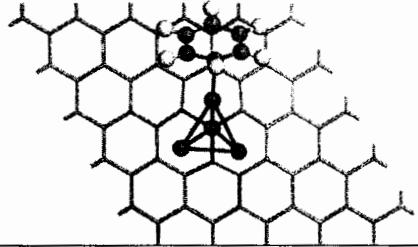
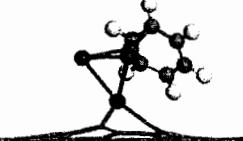
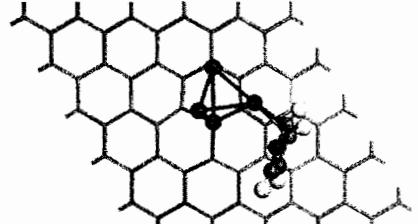
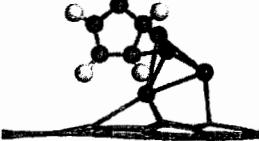
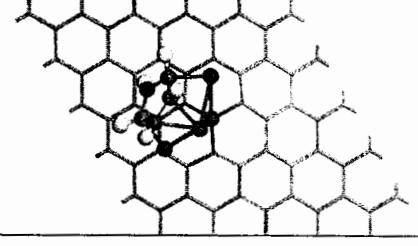
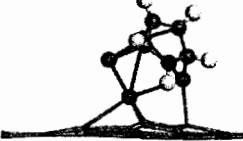
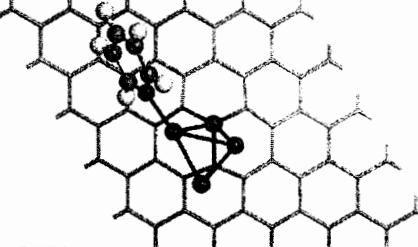
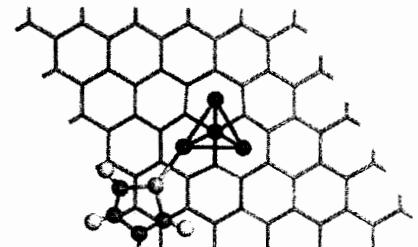
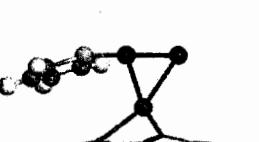


รูปที่ 4.10 โครงสร้างด้านบน และด้านล่าง การวางแผนของโมเลกุล VOCs ตั้งฉากกับขนาด แบบช่องว่างเดียว พื้นผิวกราฟีน

ตารางที่ 4.7 โครงสร้างและพลังงานในการดูดซับสาร VOCs (E_{ads}) บนกลุ่มอะตอมแพลเลเดียมที่ถูกเจือบนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยว

VOCs	โครงสร้าง (ด้านบน)	โครงสร้าง (ด้านข้าง)	E_{ads} (eV)
benzene			-1.43
furan			-1.20
pyrrole			-1.48
pyridine			-2.05

ตารางที่ 4.8 โครงสร้างและพลังงานในการดูดซึบสาร VOCs (E_{ads}) บนกลุ่มอะตอมแพลทินัมที่ถูกเจือบนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยว

VOCs	โครงสร้าง (ด้านบน)	โครงสร้าง (ด้านข้าง)	E_{ads} (eV)
benzene			-1.93
furan			-1.89
pyrrole			-1.38
pyridine			-2.11
thiophene			-2.06

ตารางที่ 4.9 โครงสร้างและพลังงานในการดูดซับสาร VOCs (E_{ads}) บนกลุ่มอะตอมทองคำที่ถูกเจือบนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยว

VOCs	โครงสร้าง (ด้านบน)	โครงสร้าง (ด้านข้าง)	E_{ads} (eV)
benzene			-1.29
furan			-0.76
pyrrole			-1.30
pyridine			-1.87
thiophene			-0.69

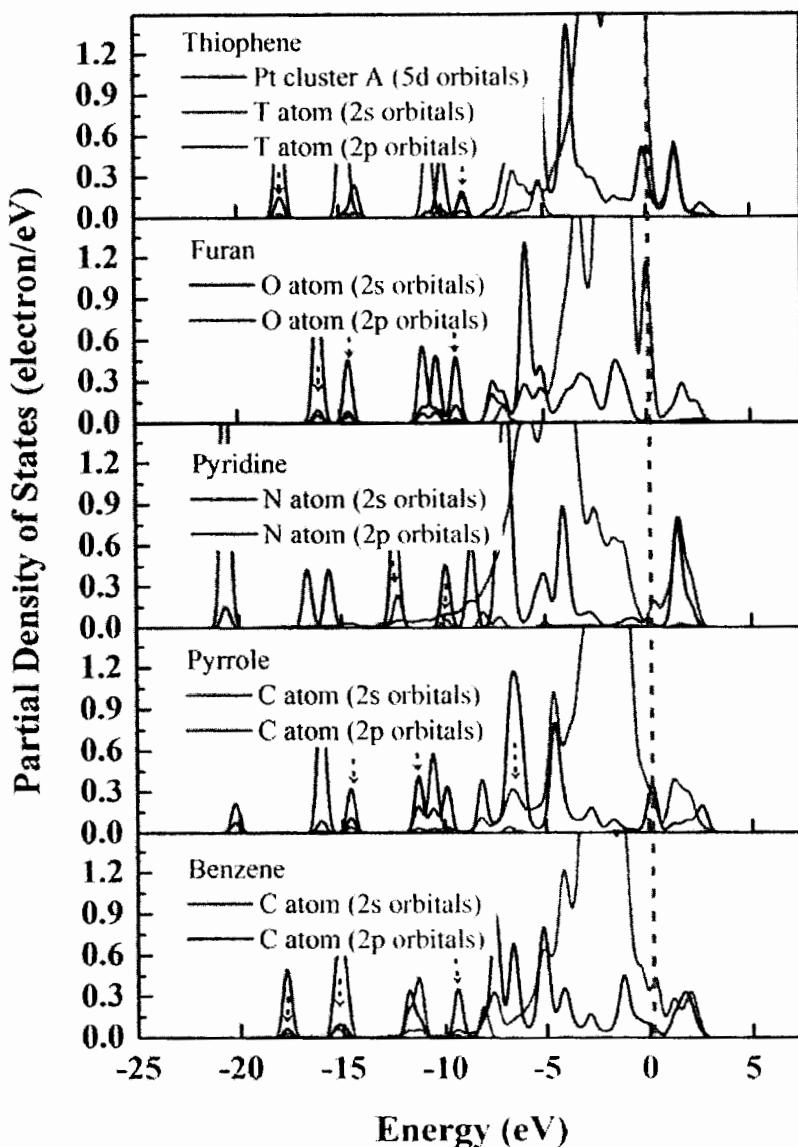
ตารางที่ 4.10 โครงสร้างและพลังงานในการดูดซับสาร VOCs (E_{ads}) บนกลุ่มอะตอมเงินที่ถูกเจือบนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยว

VOCs	โครงสร้าง (ด้านบน)	โครงสร้าง (ด้านข้าง)	E_{ads} (eV)
benzene			-0.92
furan			-1.02
pyrrole			-1.22
pyridine			-1.53
thiophene			-0.85

จากการศึกษาพบว่าค่าพลังงานในการดูดสาร VOCs บนกลุ่มอะตอมโลหะทรานซิชันแต่ละชนิดที่เจือบนกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวมีค่าอยู่ในช่วง -0.69 eV ถึง -2.11 eV ซึ่งสาร VOCs สามารถดูดซับบนกลุ่มอะตอมแพลทินัมได้ดีที่สุด รองลงมาคือกลุ่มอะตอมแพลเลเดียม ทองคำ และเงินตามลำดับ จากภาพในตารางที่ 4.7 – 4.10 แสดงการดูดซับสาร VOCs ทั้งห้าชนิดบนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดี่ยวที่เจือด้วยกลุ่มอะตอม

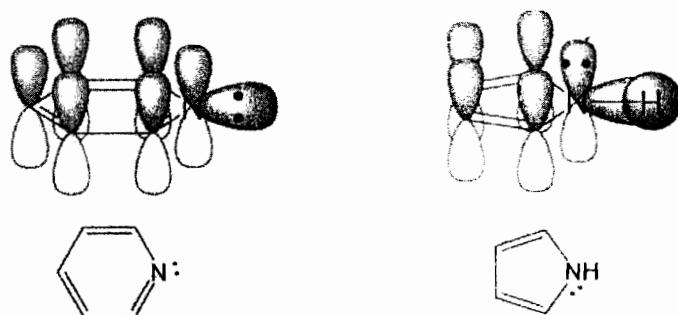
โลหะทรานซิชันแต่ละชนิด รวมไปถึงค่าพลังงานในการดูดซับสาร VOCs แต่ละชนิดด้วย ผลการศึกษาพบว่า อันตรกิริยาการดูดซับที่สำคัญมี 2 ชนิด ได้แก่ X-Interaction (X-Int) และ C-Interaction (C-Int) โดย X-Int เป็นอันตรกิริยาการดูดซับที่เกิดขึ้นระหว่าง heteroatom ของสาร VOCs กับโลหะทรานซิชัน ซึ่ง อันตรกิริยาการดูดซับนี้จะเกิดขึ้นเมื่อเกิดการดูดซับระหว่าง pyridine และ thiophen กับ โลหะทรานซิชันที่ ถูกเจือบันพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดียว เนื่องจาก heteroatom จะเพิ่มความหนาแน่นของอิเล็กตรอนใน วงอะโรมาติกจึงส่งผลค่าพลังงานการดูดซับเพิ่มขึ้น ส่วนอันตรกิริยาการดูดซับแบบ C-Int จะเกิดขึ้นระหว่าง อะตอมคาร์บอนของสาร VOCs กับกับโลหะทรานซิชัน ซึ่งอันตรกิริยาการดูดซับนี้จะเกิดขึ้นเมื่อเกิดการดูดซับ ระหว่าง benzene, pyrrole และ furan กับโลหะทรานซิชันที่ถูกเจือบันพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดียว ซึ่งผลการศึกษาที่ได้นั้นสอดคล้องกับการศึกษาของ Hussain และคณะ¹⁵ ที่พบว่าอันตรกิริยาในการดูดซับที่ เสถียรของ thiophene และ pyridine บนกลุ่มอะตอมของ titanium ($Ti_6O_8(OH)_8$) ที่เจือด้วยอะตอมของเงิน (Ag) จะเกิดระหว่าง heteroatom กับโลหะทรานซิชัน ส่วนในกรณีของ napthalene และ benzofuran อันตรกิริยาในการดูดซับที่เสถียรจะเกิดระหว่างระหว่างคาร์บอนและโลหะ ทรานซิชัน โดยสามารถ ยืนยันผลการศึกษาโดยใช้ความหนาแน่นอิเล็กตรอนในแต่ละระดับพลังงาน (Partial density of states, PDOS) ของการดูดซับสาร VOCs บนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดียวที่เจือด้วยอะตอมโลหะทรานซิชันดังแสดง ในรูปที่ 4.11 ซึ่งจะแสดงให้เห็นว่า d ออร์บิทัลของโลหะทรานซิชันสามารถซ้อนเหลือม (Overlap) กับ s และ p ออร์บิทัลของ heteroatom ของสาร VOCs ในกรณีของ pyridine และ thiophene ส่วนกรณีของ benzene, pyrrole และ furan จะเห็นว่า d ออร์บิทัลของโลหะทรานซิชันสามารถซ้อนเหลือม (Overlap) กับ s และ p ออร์บิทัลของ carbon atom ของสาร VOCs ได้อย่างชัดเจนตั้งแต่ระดับพลังงาน -17.50 ถึง -5.00 eV ที่ระดับพลังงานต่ำกว่าระดับเฟอร์มี (Fermi level)

และเมื่อพิจารณาความสามารถในการดูดซับสาร VOCs ของกลุ่มอะตอมโลหะทรานซิชันจะพบว่ากลุ่ม อะตอมของแพลทินัมมีความสามารถในการดูดซับสาร VOCs ได้ดีที่สุดเนื่องจากแพลทินัมเป็นโลหะทรานซิชัน ที่มีความว่องไวสูง และมีจำนวน unpaired electron ที่อยู่ในวงโคจรรอบนอกมากกว่าโลหะทรานซิชันชนิดอื่น ซึ่งทำให้การดูดซับสาร VOCs บนกราฟีนแบบช่องว่างเดียวที่เจือด้วยกลุ่มอะตอมแพลทินัมเกิดขึ้นได้ดีที่สุด นอกจากนั้นแล้วยังพบว่าโลหะแพลทินัมและแพลเตติมมีความสามารถในการดูดซับสาร VOCs มากกว่าเงิน และทองคำ



รูปที่ 4.11 ความหนาแน่นอิเล็กตรอน (Density of states, DOS) ในแต่ละระดับพลังงานของ การคุณชีบสาร VOCs บนพื้นผิวกราฟฟินแบบซ่องว่างเดี่ยวที่เจือด้วยกลุ่มอะตอมแพลทินัมชนิด A

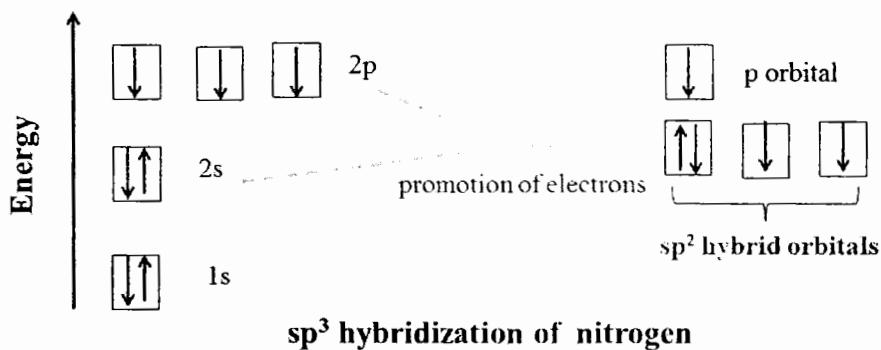
จากการศึกษาพบว่า Pyridine เป็นสาร VOCs ที่ถูกคุณชีบได้ดีบนพื้นผิวกราฟฟินแบบซ่องว่างเดี่ยวที่เจือด้วยกลุ่มอะตอมโลหะทรานซิชันทุกชนิด โดยเฉพาะบนกลุ่มอะตอมของแพลทินัมที่มีพลังงานการคุณชีบสูงถึง -2.11 eV เนื่องจาก pyridine มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว (lone pair electron) ที่อยู่ใน sp^2 orbital ที่พร้อมจะเกิดพันธะเคมีได้รวดเร็วกว่า thiophene และ furan และสาเหตุที่ pyridine ถูกคุณชีบได้ดีกว่า pyrrole ทั้งที่มีอะตอมของไนโตรเจนในวงเหมือนกัน เพราะอะตอมไนโตรเจนในวง pyrrole มีอิเล็กตรอนครบตามกฎออกเตต (Octet rule) แต่อะตอมไนโตรเจนในวง pyridine มีอิเล็กตรอนเพียงแค่ 6 อิเล็กตรอนซึ่งไม่เป็นไปตามกฎออกเตต ดังนั้นจึงทำให้ pyridine ว่องไวและสามารถคุณชีบได้ดีกว่า pyrrole นั่นเองแสดงดังรูปที่ 4.12



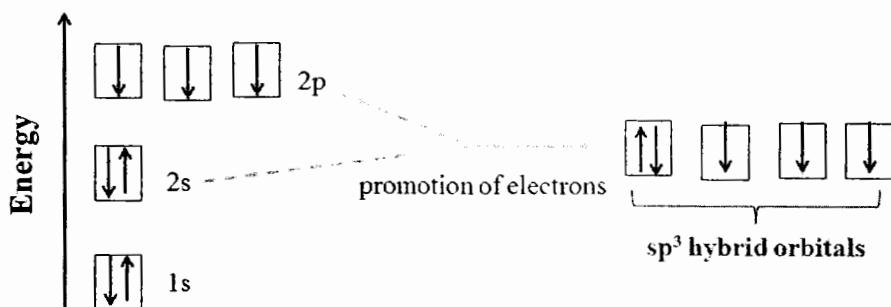
รูปที่ 4.12 โครงสร้างของ pyridine (ซ้าย) และ pyrrole (ขวา)

ในโครงสร้างของ pyridine มี hybridization แบบ sp^2 เกิดจากการที่ N นำอิเล็กตรอนใน 2s orbitals และ 2p orbitals มาผสมกันเกิดเป็น sp^2 orbitals และยังมี p orbital ที่ว่างอยู่ ซึ่งต่างจากในโครงสร้างของ pyrrole ที่มี hybridization แบบ sp^3 เกิดจากการที่ N นำอิเล็กตรอนใน 2s orbitals และ 2p orbitals มาผสมกันเกิดเป็น sp^3 orbitals ดังรูป 4.13

sp^2 hybridization of nitrogen

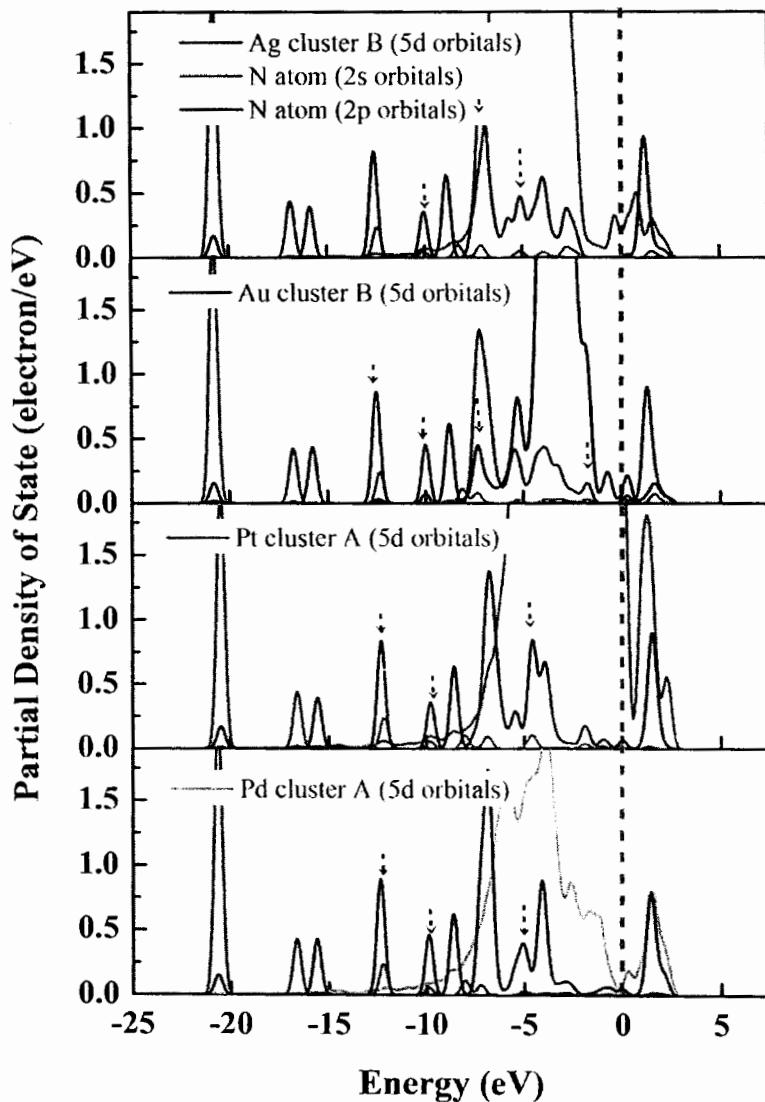


sp^3 hybridization of nitrogen



รูปที่ 4.13 การเกิด hybridization ของอะตอมในโครงสร้าง

โดยสามารถยืนยันผลโดยใช้ความหนาแน่นอิเล็กตรอนในแต่ละระดับพลังงาน (Partial density of states, PDOS) ของการคุณชั้บสาร pyridine บนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดียวที่เจือด้วยอะตอมโลหะทรานซิชันดังแสดงในรูปที่ 4.14 ซึ่งจะแสดงให้เห็นว่า d ออร์บิทัลของโลหะทรานซิชันทั้ง 4 ชนิดสามารถซ้อนเหลื่อม (Overlap) กับ s และ p ออร์บิทัลของสาร pyridine ได้อย่างชัดเจนตั้งแต่ระดับพลังงาน -20.00 ถึง -2.50 eV ที่ระดับพลังงานต่ำกว่าระดับเฟอร์มี (Fermi level)



รูปที่ 4.14 ความหนาแน่นอิเล็กตรอน (Density of states, DOS) ในแต่ละระดับพลังงาน ของการคุณชับ pyridine บนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดียวที่เจือด้วยกัมมะตะวันโลหะทรานซิชัน

บทที่ 5

สรุปผล

จากการศึกษาการคุณภาพชั้บสารอินทรีย์ระเหยง่ายทั้ง 5 ชนิด ได้แก่ benzene pyrrole pyridine furan และ thiophene บนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดียวที่เจือด้วยโลหะทรานซิชัน ได้ทำการศึกษาพลังงานในการยึดเหนี่ยว พลังงานในการคุณภาพ และความหนาแน่นอิเล็กตรอนในแต่ละระดับพลังงาน ซึ่งแบ่งการศึกษาทั้งหมดออกเป็น 2 ส่วนด้วยกัน คือ การศึกษาพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดียวที่เจือด้วยอะตอมโลหะทรานซิชัน และการศึกษาพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดียวที่เจือด้วยกลุ่มอะตอมโลหะทรานซิชัน (4 อะตอม) โดยอาศัยการคำนวณทางเคมีความตั้นโดยใช้ระเบียบวิธี Density functional theory (DFT) ด้วยฟังก์ชันการประมาณค่าแบบทั่วไป (GGA) ชนิด PW91 คำนวนโดยใช้โปรแกรม Dmol³ ในชุดโปรแกรม Materials Studio 5.5 สามารถสรุปผลการศึกษาในแต่ละส่วน ได้ดังต่อไปนี้

5.1 การศึกษาพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดียวที่เจือด้วยอะตอมโลหะทรานซิชัน

จากการศึกษาพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดียวที่เจือด้วยอะตอมโลหะทรานซิชันพบว่าพลังงานในการยึดเหนี่ยวระหว่างโลหะทรานซิชันกับพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดียวทั้งหมดมีค่ามากกว่า 1 eV ซึ่งอยู่ในช่วงการคุณภาพชั้บทางเคมี และงดให้เห็นว่ากลุ่มอะตอมโลหะทรานซิชันทุก ๆ ชนิดสามารถยึดจับได้ดีบนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดียว ส่งผลให้โลหะทรานซิชันเหล่านี้มีศักยภาพที่จะใช้เป็นโลหะสำหรับเจือลงบนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดียวเพื่อใช้เป็นตัวคุณภาพชั้บสาร VOCs

จากนั้นเมื่อนำตัวคุณภาพชั้บที่เตรียมได้มาคุณภาพชั้บสารอินทรีย์ระเหยง่ายทั้งห้าชนิด พบว่าสารอินทรีย์ระเหยง่ายทั้ง 5 ชนิดสามารถคุณภาพชั้บบนอะตอมทองคำที่เจอบนกราฟีนแบบช่องว่างเดียวได้ดีที่สุดและมีค่าพลังงานในการคุณภาพชั้บอยู่ในช่วง -0.94 eV ถึง -2.23 eV ซึ่งมีค่าเข้าใกล้ -1.00 eV และงดให้เห็นว่าพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดียวที่เจือด้วยอะตอมทองคำมีประสิทธิภาพในการคุณภาพชั้บสารอินทรีย์ระเหยง่ายทั้ง 5 ชนิด ต่อมามีการศึกษาความหนาแน่นอิเล็กตรอนในแต่ละระดับพลังงานของการคุณภาพชั้บสารอินทรีย์ระเหยง่ายบนพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดียวที่เจือด้วยอะตอมโลหะทรานซิชัน ซึ่งแสดงให้เห็นว่า d ออร์บิทัลของโลหะทรานซิชันทั้ง 4 โลหะทรานซิชันสามารถข้อนเหลื่อมกับ s และ p ออร์บิทัลของสารอินทรีย์ระเหยง่ายได้อย่างชัดเจนตั้งแต่ระดับพลังงาน -20.00 ถึง -2.50 eV ที่ระดับพลังงานต่ำกว่าระดับเฟอร์มี และเมื่อพิจารณาค่าอิเล็กโตรเนกติวิตี้ (Electronegativity, EN) จะเห็นว่าทองคำมีค่า EN ที่สูงกว่าอะตอมของเงิน แพลเลเดียม และแพลทินัมจึงทำให้อะตอมของทองคำมีความสามารถในการรับอิเล็กตรอนจากโมเลกุลของสารอินทรีย์ระเหยง่ายได้ดีที่สุดทำให้พื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดียวที่เจือด้วยอะตอมทองคำนี้สามารถคุณภาพชั้บสารอินทรีย์ระเหยง่ายได้ดีที่สุด

5.2 การศึกษาพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดียวที่เจือด้วยกลุ่มอะตอมโลหะทรานซิชัน

จากการศึกษาค่าพลังงานการยึดเหนี่ยวระหว่างกลุ่มอะตอมโลหะทรานซิชันและพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดียวพบว่า พลังงานในการยึดเหนี่ยวระหว่างโลหะทรานซิชันกับพื้นผิวกราฟีนแบบช่องว่างเดียวมีค่ามากกว่า 1.00 eV และงดให้เห็นว่ากลุ่มอะตอมโลหะทรานซิชันทั้งสี่ชนิดสามารถยึดจับได้ดีบนพื้นผิวกราฟีนแบบ

ซ่องว่างเดียว ส่งผลให้โลหะทรานซิชันเหล่านี้มีศักยภาพที่จะใช้เป็นโลหะสำหรับเจือลงบนพื้นผิวกราฟินแบบซ่องว่างเดียวเพื่อให้สาร VOCs มาเกาะบนโลหะทรานซิชันทั้งสี่ชนิดนี้ โดยการนำโครงสร้างที่ได้รับที่สุดไปคุณซับสาร VOCs (แพลเลตเตียมชนิด A, แพลทินัมชนิด B, ทองคำชนิด B, และเงินชนิด B) จากนั้นเมื่อนำมาคุณซับสารอินทรีย์ระเหยง่ายทั้งห้าชนิด พบร่วมสารอินทรีย์ระเหยง่ายทั้ง 5 ชนิดสามารถดูดซับบนกลุ่มอะตอมแพลทินัมที่เจือบนกราฟินแบบซ่องว่างเดียวได้ดีที่สุดและมีค่าพลังงานในการดูดซับอยู่ในช่วง -0.69 eV ถึง -2.11 eV ซึ่งมีค่าเข้าใกล้ -1.00 eV แสดงให้เห็นว่าพื้นผิวกราฟินแบบซ่องว่างเดียวที่เจือด้วยอะตอมทองคำมีประสิทธิภาพในการดูดซับสารอินทรีย์ระเหยง่ายทั้ง 5 ชนิด เนื่องจากค่าพลังงานการดูดซับอยู่ในช่วงการดูดซับทางเคมี

ต่อมาเมื่อศึกษาความหนาแน่นอิเล็กตรอนในแต่ละระดับพลังงานของการดูดซับสารอินทรีย์ระเหยง่ายบนพื้นผิวกราฟินแบบซ่องว่างเดียวที่เจือด้วยอะตอมโลหะทรานซิชัน ซึ่งแสดงให้เห็นว่า d ออร์บิทัลของโลหะทรานซิชันทั้ง 4 โลหะทรานซิชันสามารถซ่อนเหลือกับ s และ p ออร์บิทัลของสารอินทรีย์ระเหยง่ายได้อย่างชัดเจนตั้งแต่ระดับพลังงาน -20.00 ถึง -2.50 eV ที่ระดับพลังงานต่ำกว่าระดับเฟอร์มี และเมื่อพิจารณาความสามารถในการดูดซับสาร VOCs ของกลุ่มอะตอมโลหะทรานซิชันจะพบว่ากลุ่มอะตอมของแพลทินัมมีความสามารถในการดูดซับสาร VOCs ได้ดีที่สุดเนื่องจากแพลทินัมเป็นโลหะทรานซิชันที่มีความว่องไวสูง และมีจำนวน unpaired electron ที่อยู่ในวงโคจรรอบอนกมากกว่าโลหะทรานซิชันชนิดอื่นจึงทำให้การดูดซับสาร VOCs บนกราฟินแบบซ่องว่างเดียวที่เจือด้วยกลุ่มอะตอมแพลทินัมเกิดขึ้นได้ดีที่สุด นอกจากนั้นแล้วยังพบว่ากลุ่มอะตอมขนาด 4 อะตอมของโลหะแพลทินัมและแพลเลตเตียมมีความสามารถในการดูดซับสาร VOCs มากกว่ากลุ่มอะตอมของเงินและทอง

บรรณานุกรม

เอกสารอ้างอิงของโครงการวิจัย

1. [http://dpm.nida.ac.th/main/index.php/articles/chemical-hazards/item/92-%E0%B8%AA%E0%B8%B2%E0%B8%A3%E0%B8%9B%E0%B8%A3%E0%B8%B0%E0%B8%81%E0%B8%AD%E0%B8%9A%E0%B8%AD%E0%B8%B4%E0%B8%99%E0%B8%B2%E0%B8%A2-volatile-organic-compounds%E0%B8%84%E0%B8%B7%E0%B8%AD-???\(สืบค้นเมื่อ 3/เม.ย./2559\)](http://dpm.nida.ac.th/main/index.php/articles/chemical-hazards/item/92-%E0%B8%AA%E0%B8%B2%E0%B8%A3%E0%B8%9B%E0%B8%A3%E0%B8%B0%E0%B8%81%E0%B8%AD%E0%B8%9A%E0%B8%AD%E0%B8%B4%E0%B8%99%E0%B8%B2%E0%B8%A2-volatile-organic-compounds%E0%B8%84%E0%B8%B7%E0%B8%AD-???(สืบค้นเมื่อ 3/เม.ย./2559))
2. http://webdb.dmsc.moph.go.th/ifc_toxic/a_tx_2_001c.asp?info_id=120
(สืบค้นเมื่อ 3/เม.ย./2559)
3. <http://www.toagroup.com/toacolorworld/environment/v/7>
(สืบค้นเมื่อ 3/เม.ย./2559)
4. <http://www.thaisafetywork.com/vocs%E0%B8%AB%E0%B8%A3%E0%B8%B7%E0%B8%AD%E0%B8%AA%E0%B8%B2%E0%B8%A3%E0%B8%AD%E0%B8%8C%E0%B8%A3%E0%B8%80%E0%B8%80%E0%B8%AB%E0%B8%A2%E0%B8%87/> (สืบค้นเมื่อ 3/เม.ย./2559)
5. <http://aqnis.pcd.go.th/VOCold/index.html> (สืบค้นเมื่อ 3/เม.ย./2559)
6. <https://th.wikipedia.org/wiki/%E0%B8%96%E0%B9%88%E0%B8%B2%E0%B8%99%E0%B8%81%E0%B8%B1%E0%B8%A1%E0%B8%A1%E0%B8%8C> (สืบค้นเมื่อ 3/เม.ย./2559)
7. <https://www.mtec.or.th/academic-services/mtec-knowledge/552-2016-02-09-03-10-28> (สืบค้นเมื่อ 3/เม.ย./2559)
8. <https://th.wikipedia.org/wiki/%E0%B9%81%E0%B8%81%E0%B8%A3%E0%B8%9F%E0%B8%B5%E0%B8%99> (สืบค้นเมื่อ 3/เม.ย./2559)
9. <http://www.nstda.or.th/prs/index.php/graphene?showall=1>
(สืบค้นเมื่อ 3/เม.ย./2559)
10. http://www.graphenea.com/pages/graphene#.V1G_ITV97Dc
(สืบค้นเมื่อ 3/เม.ย./2559)
11. <https://pradthana.wordpress.com/tag/%E0%B8%81%E0%B8%B2%E0%B8%A3%E0%B8%94%E0%B8%B9%E0%B8%94%E0%B8%8B%E0%B8%B1%E0%B8%9A/>
(สืบค้นเมื่อ 3/ เม.ย./ 2559)

บรรณานุกรม (ต่อ)

- 12 Yildirim, H.; Greber, T.; Kara, A. *The Journal of Physical Chemistry C* 2013, 117, 20572.
- 13 Tonigold, K.; Groß, A. *The Journal of Chemical Physics* 2010, 132, 224701.
- 14 Atodiresei, N.; Caciuc, V.; Lazić, P.; Blügel, S. *Physical Review Letters* 2009, 102, 136809.
- 15 Hussain, A. H. M. S.; McKee, M. L.; Heinzel, J. M.; Sun, X.; Tatarchuk, B. J. *The Journal of Physical Chemistry C* 2014, 118, 14938.
- 16 Nakada, K.; Ishii, A. *Solid State Communications* 2011, 151, 13.
- 17 Ma, L.; Zhang, J.-M.; Xu, K.-W.; Ji, V. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 2015, 66, 40.
- 18 López-Corral, I.; Germán, E.; Volpe, M. A.; Brizuela, G. P.; Juan, A. *International Journal of Hydrogen Energy* 2010, 35, 2377.
- 19 Denis, P. A.; Iribarne, F. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 2010, 957, 114.
- 20 Ramos-Castillo, C. M.; Reveles, J. U.; Zope, R. R.; de Coss, R. *The Journal of Physical Chemistry C* 2015, 119, 8402.
- 21 Junkaew, A.; Rungnim, C.; Kunaseth, M.; Arroyave, R.; Promarak, V.; Kungwan, N.; Namuangruk, S. *New Journal of Chemistry* 2015, 39, 9650.

ກາຄົນວກ

Curriculum Vitae



Name: Siriporn Jungsuttiwong
Position: Associate Professor
Date of Birth: Sep 7, 1973
Address: Department of Chemistry, Faculty of Science, Ubon Ratchathani University, Ubon Ratchathani 34190 Thailand
Tel: +66 45 343400 **FAX:** +66 45 288379
E-Mail: siriporn.ubu@gmail.com

Education:

B.Sc. (Chemistry)	1994	Khon Kaen University, Thailand
M.Sc. in Chemistry	2004	University of UTAH, USA
Ph. D. (Physical Chemistry)	2005	Kasetsart University, Thailand

Appointment:

2016-present	Deputy Dean of Planning and Budget
2013	Associate Professor at Department of Chemistry, Ubon Ratchathani University
2012 - 2013	Assistant Professor at Department of Chemistry, Ubon Ratchathani University
2009- 2012	Assistant to the President for Research, Ubon Ratchathani University
2007- 2009	Assistant Dean for Student Affairs, Science Faculty, Ubon Ratchathani University
2006 - 2007	Lecturer at Department of Chemistry, Ubon Ratchathani University
2000 – 2006	Education Leave
1995 - 2000	Lecturer at Department of Chemistry, Ubon Ratchathani University

Research Interest: Computational and Theoretical Chemistry

Honours and Awards:

1. The Outstanding Publication Award 2013, Ubon Ratchathani University.
2. The Alumni Award of Honor 2016, Faculty of Science, Kasetsart University.
3. 2017 TRF-OHEC-Scopus Researcher Awards (Physical Sciences), Thailand Research Fund.

Scholarship:

Scholarship	Funding agency	year
TRF Grant for New Researcher	Thailand Research Fund (TRF)	2007
UBU Research Funding	Ubon Ratchathani University	2009
Research and Development Grant	Electricity Generating Authority of Thailand (EGAT)	2010
Thailand Graduate Institute of Science and Technology, TGIST for Master Student	National Science and Technology Development Agency	2010
Higher Education Research Promotion, Ubon Ratchathani University	Office of the Higher Education Commission	2012
Thailand Graduate Institute of Science and Technology, TGIST for Ph D Student	National Science and Technology Development Agency	2013
UBU Research Funding	Ubon Ratchathani University	2013
The Royal Golden Jubilee Ph D Program	Thailand Research Fund (TRF)	2013

TRF Research Career Development Grant	Thailand Research Fund (TRF)	2014
The Royal Golden Jubilee Ph D Program	Thailand Research Fund (TRF)	2015
Young Scientist and Technologist Programme : YSTP	National Science and Technology Development Agency	2015
UBU Research Funding	Ubon Ratchathani University	2015
Science and Technology Research grant	Thailand Toray Science Foundation	2016

Publications: (2013-2017)

2017

1. Jungsuttiwong, S.; Sirithip, K.; Prachumrak, N.; Tarsang, R.; Sudyoadsuk, T.; Namuangruk, S.; Kungwan, N.; Promarak, V.; Keawin, T. Significant enhancement in the performance of porphyrin for dye-sensitized solar cells: aggregation control using chenodeoxycholic acid, *New Journal of Chemistry*, 2017, 41, 7081-7091.
2. Wongnongwa,Y.; Namuangruk, S.; Kungwan, N.; Jungsuttiwong, S. Mechanistic study of CO oxidation by N₂O over Ag₇Au₆ cluster investigated by DFT methods, *Applied Catalysis A: General*, 2017, 538, 99-106.
3. Liu, H.; Lou, Y.; Jungsuttiwong, S.; Yuan, S.; Zhao, Y.; Wang, Z.; Shi, L. and Zhou, H. Fence Constructed at a Semiconductor/Electrolyte Interface Improving the Electron Collection Efficiency of the Photoelectrode for a Dye-Sensitized Solar Cell, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9, 2396–2402.
4. Keawin, T.; Tarsang, R.; Sirithip, K.; Prachumrak, N.; Sudyoadsuk, T.; Namuangruk, S.; Roncali, J.; Kungwan, N.; Promarak, V.; Jungsuttiwong, S. Anchoring number-performance relationship of zinc-porphyrin sensitizers for dye-sensitized solar cells: A combined experimental and theoretical study, *Dyes and Pigments*, 2017, 136, 697-706.
5. Kunaseth, M.; Poldorn, P.; Junkeaw, A.; Meeprasert, J.; Runnim, C.; Namuangruk, S.; Kungwan,N.; Inntam, C.; Jungsuttiwong. S. DFT study of volatile organic compounds adsorption on transition metal deposited graphene *Applied Surface Science*, 2017, 396, 1712–1718.
6. Insuwan, W.; Rangsriwatananon, K.; Meeprasert, J.; Namuangruk, S.; Surakhot, Y.; Kungwan,N.; Jungsuttiwong, S. Combined Experimental and Theoretical Investigation on Fluorescence Resonance Energy Transfer of Dye Loaded on LTL Zeolite, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 241, 372-382.
7. Surakhot, Y.; Laszlo, V.; Chitpakdee, C.; Promarak, V.; Sudyoadsuk, T.; Kungwan, N.; Kowalczyk, T.; Irle, S.; Jungsuttiwong, S. Theoretical Rationalization for Reduced Charge Recombination in Bulky Carbazole-Based Sensitzers in Solar Cells, *Journal of Computational Chemistry*, 2017, 38 (12), 901-909.
8. Chitpakdee, C.; Jungsuttiwong, S.; Sudyoadsuk, T.; Promarak, V.; Kungwan, N.; Namuangruk, S. Modulation of π -spacer of carbazole-carbazole based organic dyes toward high efficient dye-

sensitized solar cells, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2017, 174, 7–16.

2016

9. Jiang, Y.; Cabanetos, C.; Allain, M.; Jungsuttiwong, S.; Roncali, J. Manipulation of the electronic and photovoltaic properties of materials based on small push-pull molecules by substitution of the arylamine donor block by aliphatic groups, *Organic Electronics*, 2016, 37, 294-304.
10. Kunaseth, M.; Mudchimo, T.; Namuangruk, S.; Kungwan, N.; Promarak, V.; Jungsuttiwong, S. A DFT study of arsine adsorption on palladium doped graphene:Effects of palladium cluster size, *Applied Surface Science*, 2016, 367, 552–558.
11. Jungsuttiwong, S.; Wongnongwa, Y.; Namuangruk, S.; Kungwan, N.; Promarak, V.; Kunaseth, M. Density functional theory study of elemental mercury adsorption on boron doped graphene surface decorated by transition metals, *Applied Surface Science*, 2016, 362, 140-145.
12. Rattanawan, R.; Promarak, V.; Sudyoadsuk, T.; Namuangruk, S.; Kungwan, N.; Yuan, S.; Jungsuttiwong, S.; Theoretical design of coumarin derivatives incorporating auxiliary acceptor with D- π -A- π -A configuration for dye-sensitized solar cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2016, 322, 16–26.
13. Muenmart, D.; Prachumrak, N.; Tarsang, R.; Pattanasattayavong, P.; Namuangruk, S.; Jungsuttiwong, S.; Sudyoadsuk, T.; Promarak, V. New D-D- π -A type organic dyes having carbazol-N-yl phenothiazine moiety as a donor (D-D) unit for efficient dye-sensitized solar cells: experimental and theoretical studies, *RSC ADVANCES*, 2016, 6, 38481-38493.
14. Demeter, D.; Melchiorre, F.; Biagini, P.; Jungsuttiwong, S.; Po, R.; Roncali, J. *Tetrahedron Letters*, 2016, 57, 4815-4820.
15. Tarsang, R.; Jungsuttiwong, S.; Vao-soongnern, V. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2016, 1098, 31-40.
16. Kaewpuang, T.; Prachumrak, N.; Namuangruk, S.; Jungsuttiwong, S.; Sudyoadsuk, T.; Pattanasattayavong, P.; Promarak, V. *European Journal of Organic Chemistry*, 2016, 2528-2538.

2015

17. Namuangruk, S.; Jungsuttiwong, S.; Kungwan, N.; Promarak, V.; Sudyoadsuk, T.; Jansang, B.; Ehara, M. Coumarin-based donor- π -acceptor organic dyes for a dye-sensitized solar cell: photophysical properties and electron injection mechanism *Theoretical Chemistry Accounts*, 2015, 135, Article Number: 14.
18. Demeter, D.; Roncali, J.; Jungsuttiwong, S.; Melchiorre, F.; Biagini, P.; Po, R. Linearly pi-conjugated oligothiophenes as simple metal-free sensitizers for dye-sensitized solar cells, *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3, 29, 7756-7761.

19. Diac, A; Demeter, D.; Jungsuttiwong, S.; Grosu, I.; Roncali, J. ADDA and ADADA systems based on triphenylamine as molecular donors for organic photovoltaics, *Tetrahedron Letters*, 2015, 56, 4607–4612.
20. Sangchart, T.; Niroram, Arunroj.; Kaewpuang, T.; Prachumrak, N.; Namuangruk, S.; Sudyoadsuk, T.; Keawin, T.; Saengsuwan, S.; Jungsuttiwong, S.; Maensiri, S.; Kungwan, N.; Promarak, V. Synthesis, physical and electroluminescence properties of 3,6-diphenylcarbazole end capped oligofluorenes, *RSC Advances*, 2015, 5, 26569–26579.
21. Keawin, T.; Sooksai, C.; Prachumrak, N.; Kaewpuang, T.; Muenmart, D.; Namuangruk, S.; Jungsuttiwong, S.; Sudyoadsuk, T.; Promarak, V. Oligoarylenes end-capped with carbazol-N-yl-carbazole as color tunable light-emitting and hole-transporting materials for solution-processed OLEDs, *RSC Advances*, 2015, 5, 16422-16432.
22. Keawin, T.; Prachumrak, N.; Namuangruk, S.; Pansay, S.; Kungwan, N.; Maensiri, S.; Jungsuttiwong, S.; Sudyoadsuk, T. Promarak, V. Efficient bifunctional materials based on pyrene- and triphenylamine-functionalized dendrimers for electroluminescent devices. *RSC ADVANCES*, 2015, 5, 73481-73489.
23. Ngaojampa, C.; Namuangruk, S.; Surakhot, Y.; Promarak, V.; Jungsuttiwong, S.; Kungwan, N.; Influence of phenyl-attached substituents on the vibrational and electronic spectra of meso-tetraphenylporphyrin: A DFT study, *Computational and Theoretical Chemistry*, 2015, 1062, 1-10.
24. Surakhot, Y.; Rattanawan, R.; Ronyhut, K.; Mangsachart, P.; Sudyoadsuk, T.; Promarak, V.; Namuangruk, S.; Kungwan, N.; Jungsuttiwong, S., The number density effect of N-substituted dyes on the TiO₂ surface in dye sensitized solar cells: a theoretical study, *RSC Advances*, 2015, 5, 11549.
25. Kotchapradist, P.; Prachumrak, Narid.; Sunonnam, Thitiya.; Tarsang, R.; Namuangruk, S.; Sudyoadsuk, T.; Keawin, T.; Jungsuttiwong, S.; Promarak, V. N-coumarin derivatives as hole-transporting emitters for high efficiency solution-processed pure green electroluminescent devices, *Dyes and Pigments*, 2015, 112, 227-235.
26. Kotchapradist, P.; Prachumrak, Narid.; Sunonnam, Thitiya.; Namuangruk, S.; Sudyoadsuk, T.; Keawin, T.; Jungsuttiwong, S.; Promarak, V. Synthesis, Characterisation, and Electroluminescence Properties of N-Coumarin Derivatives Containing Peripheral Triphenylamine, *European Journal of Organic Chemistry*, 2015, 3, 496-505
27. Insuwan, W.; Jungsuttiwong, S.; Rangsriwatananon, K. Host-guest composite materials of dyes loaded zeolite LTL for antenna applications, *Journal of Luminescence*, 2015, 161, 31-36.
28. Chitpakdee, C.; Namuangruk, S.; Suttisintong, K.; Jungsuttiwong, S.; Keawin, T.; Sudyoadsuk, T.; Sirithip, K.; Promarak, V.; Kungwan, N. Effects of pi-linker, anchoring group and capped carbazole at meso-substituted zinc-porphyrins on conversion efficiency of DSSCs, *Dyes and Pigments*, 2015, 118, 64-75.
29. Thangthong, A.; Prachumrak, N.; Sudyoadsuk, T.; Namuangruk, S.; Keawin, T.; Jungsuttiwong, S.; Kungwan, N.; Promarak, V. Multi-triphenylamine-functionalized dithienylbenzothiadiazoles as hole-transporting non-doped red emitters for efficient simple solution processed pure red organic light-emitting diodes, *Organic Electronics*, 2015, 21, 117-125.

30. Sirithip, K.; Prachumrak, N.; Rattanawan, R.; Keawin, T.; Sudyoadsuk, T.; Namuangruk, S.; Jungsuttiwong, S.; Promarak, V. Zinc-Porphyrin Dyes with Different meso-Aryl Substituents for Dye-Sensitized Solar Cells: Experimental and Theoretical Studies, *Chemistry-An Asian Journal*, 2015, 10, 882-893.
31. Tarsang, R.; Promarak, V.; Sudyoadsuk, T.; Namuangruk, S.; Kungwan, N.; Khongpracha, P.; Jungsuttiwong, S. Triple bond-modified anthracene sensitizers for dye-sensitized solar cells: a computational study, *RSC Advances*, 2015, 5, 38130-38140.
32. Thangthong, A.; Prachumrak, N.; Saengsuwan, S.; Namuangruk, S.; Keawin, T.; Jungsuttiwong, S.; Sudyoadsuk, T.; Promarak, V. Multi-triphenylamine-substituted bis(thiophenyl) benzothiadiazoles as highly efficient solution-processed non-doped red light-emitters for OLEDs, *Journal of Materials Chemistry C*. 2015, 3, 3081-3086.

2014

33. Tarsang, R.; Promarak, V.; Sudyoadsuk, T.; Namuangruk, S.; Jungsuttiwong, S., Tuning the Electron Donating Ability in the Triphenylamine-Based D-t-A Architecture for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2014, 273, 8-16.
34. Chitpakdee, C.; Namuangruk, S.; Khongpracha, P.; Jungsuttiwong, S.; Tarsang, R.; Sudyoadsuk, T.; Promarak, V., Theoretical studies on electronic structures and photophysical properties of anthracene derivatives as hole-transporting materials for OLEDs, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014, 125, 36-45.
35. Meeprasert, J.; Kungwan, N.; Jungsuttiwong, S.; Namuangruk, S.; Location and reactivity of extra-framework cation in the alkali exchanged LTL zeolites: A periodic density functional study, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, 195, 227-239.
36. Khanasa, T.; Prachumrak, N.; Kochapradist, P.; Namuangruk, S.; Keawin, T.; Jungsuttiwong, S.; Sudyoadsuk, T.; Promarak, V., The design, synthesis, and characterization of D- π -A- π -A type organic dyes as sensitizers for dye-sensitized solar cells (DSSCs), *Tetrahedron Letters*, 2014, 55, 3244-3248.
37. Namuangruk, S.; Sirithip, K.; Rattanatwan, R.; Keawin, T.; Kungwan, N.; Sudyodsuk, T.; Promarak, V.; Jungsuttiwong, S., Theoretical Investigation of the Charge-Transfer Properties in Different Meso-linked Zinc Porphyrin for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells, *Dalton Transactions*, 2014, 43 , 9166-9176.
38. Prachumrak, N.; Potjanasopa, S.; Rattanawan, R.; Namuangruk, S.; Jungsuttiwong, S.; Keawin, T.; Sudyoadsuk, T.; Promarak, V., Coumarin-cored carbazole dendrimers as solution-processed non-doped green emitters for electroluminescent devices, *Tetrahedron*, 2014, 70(36), 6249-6257.
39. Sudyoadsuk, T.; Moonsin, P.; Prachumrak, N.; Namuangruk, S.; Jungsuttiwong, S.; Keawin, T.; Promarak, V., Carbazole Dendrimers Containing Oligoarylfluorene Cores As Solution-Processed Hole-Transporting Non-Doped Emitters for Efficient Pure Red, Green, Blue and White Organic Light-Emitting Diodes, *Polymer Chemistry*, 2014, 5, 3982-3993.
40. Moonsin, P.; Prachumrak, N.; Namuangruk, S.; Jungsuttiwong, S.; Keawin, T.; Sudyoadsuk, T.; Promarak, V., Bifunctional oligofluorene-cored carbazole dendrimers as solution-processed blue emitters and

- hole transporters for electroluminescent devices, *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2 (28), 5540 - 5552.
41. Thongkasee, P.; Thangthong, A.; Janthasing, N.; Sudyoadsuk, T.; Namuangruk, S.; Keawin, T.; Jungsuttiwong, S.; Promarak, V., Carbazole-Dendrimer-Based Donor-p-Acceptor Type Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: Effect of the Size of the Carbazole Dendritic Donor, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6 (11), 8212–8222.
 42. Prachumrak, N.; Pojanasopa, S.; Tarsang, R.; Namuangruk, S.; Jungsuttiwong, S.; Keawin, T.; Sudyoadsuk, T.; Promarak, V., Synthesis and characterization of carbazole dendronized coumarin derivatives as solution-processed non-doped emitters and hole-transporters for electroluminescent devices, *New Journal of Chemistry*, 2014, 38 (7), 3282 - 3294.
 43. Insuwan, W.; Rangsriwatananon, K.; Meeprasert, J.; Namuangruk, S.; Surakhot, Y.; Kungwan, N.; Jungsuttiwong, S., Combined experimental and theoretical investigation on photophysical properties of trans-azobenzene confined in LTL zeolite: Effect of cis-isomer forming, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, 197 348–357.
 44. Tarsang, R.; Promarak, V.; Sudyoadsuk, T.; Namuangruk, S.; Kungwan, N.; Jungsuttiwong, S., Modification on D-A-π-A Configuration toward High-Performance Starburst Triphenylamine-Based Sensitizer for Dye Sensitized Solar Cells: A Theoretical Investigation, *ChemPhysChem*, 2014, 15, 3809 – 3818.
 45. Kungwan, N.; Khongpracha, P.; Namuangruk, S.; Meeprasert, J.; Chitpakdee, C.; Jungsuttiwong, S.; Promarak, V., Theoretical study of linker-type effect in carbazole-carbazole-based dyes on performances of dye-sensitized solar cells, *Theoretical Chemistry Accounts*, 2014, 133, 1523.
 46. Namuangruk, S.; Meeprasert, J.; Jungsuttiwong, S.; Promarak, V.; Kungwan, N., Organic sensitizers with modified di(thiophen-2-yl)phenylamine donor units for dye-sensitized solar cells: a computational study. *Theoretical Chemistry Accounts*, 2014, 133, 1534.
- 2013**
47. Piansawan, T., Kungwan, N., and Jungsuttiwong, S. Application of the reaction class transition state theory to the kinetics of hydrogen abstraction reactions of alkanes by atomic chlorine, *Computational and Theoretical Chemistry*, 2013, 1011, 65–74.
 48. Meeprasert, J., Jungsuttiwong, S., Truong, T. N. and Namuangruk, S. Effects of Amine Organic Groups as Lattice in ZSM-5 on the Hydrolysis of Dimethyl Ether, *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 2013, 43, 31-40.
 49. Meeprasert, J., Jungsuttiwong, S., and Namuangruk, S. Location and Acidity of Brønsted acid sites in Isomorphously Substituted LTL Zeolite: A Periodic Density Functional Study, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, 175, 99–106.
 50. Prachumrak, N.; Pojanasopa, S.; Namuangruk, S.; Kaewin, T.; Jungsuttiwong, S.; Sudyoadsuk, T.; Promarak, V., Novel Bis[5-(fluoren-2-yl)thiophen-2-yl]benzothiadiazole End-Capped with Carbazole Dendrons as Highly Efficient Solution-Processed Nondoped Red Emitters for Organic Light-Emitting Diodes, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(17), 8694–8703.

51. Prachumrak, N.; Pansay, S.; Namuangruk, S.; Keawin, T.; Jungsuttiwong, S.; Sudyoadsuk, T.; Promarak, V., Synthesis and Characterization of Carbazole Dendrimers as Solution-Processed High T_g Amorphous Hole-Transporting Materials for Electroluminescent Devices, *European Journal of Organic Chemistry*, 2013, **29**, 6619-6623.
52. Sudyoadsuk, T.; Khunchalee, J.; Pansay, S.; Tongkasee, P.; Morada, S.; Kaewin, T.; Jungsuttiwong, S.; Promarak, V., An organic dye using N-dodecyl-3-(3,6-di-tert-butylcarbazol-N-yl)carbazol-6-yl as a donor moiety for efficient dye-sensitized solar cells, *Tetrahedron Letters*, 2013, **54**, 4903-4907.
53. Khanasa, T.; Prachumrak, N.; Rattanawan, R.; Jungsuttiwong, S.; Keawin, T.; Sudyoadsuk, T.; Tuntulani, T.; Promarak, V., Bis(carbazol-9-ylphenyl)aniline End-Capped Oligoarylenes as Solution-Processed Nondoped Emitters for Full-Emission Color Tuning Organic Light-Emitting Diodes, *The Journal of Organic Chemistry* 2013, **78** (13), 6702–6713.
54. Kotchapradist, P.; Prachumrak, N.; Tarsang, R.; Jungsuttiwong, S.; Keawin, T.; Sudyoadsuk, T.; Promarak, V., Pyrene-functionalized carbazole derivatives as non-dope blue emitters for highly efficient blue organic light-emitting diodes, *Journal of Materials Chemistry C* 2013, **1**, 4916-4924.
55. Moonsin, P.; Prachumrak, N.; Namuangruk, S.; Jungsuttiwong, S.; Keawin, T.; Sudyoadsuk, T.; Promarak, V., Novel bis(fluorenyl)benzothiadiazole-cored carbazole dendrimers as highly efficient solution-processed non-doped green emitters for organic light-emitting diodes, *Chemical Communications* 2013, **49** (57), 6388-6390.
56. Sudyoadsuk, T.; Pansay, S.; Morada, S.; Rattanawan, R.; Namuangruk, S.; Kaewin, T.; Jungsuttiwong, S.; Promarak, V., Synthesis and Characterization of D-D-p-A-Type Organic Dyes Bearing Carbazole-Carbazole as a Donor Moiety (D-D) for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells, *European Journal of Organic Chemistry* 2013, **23**, 5051-5053.
57. Kochapradist, P.; Prachumrak, N.; Tarsang, R.; Keawin, T.; Jungsuttiwong, S.; Sudyoadsuk, T.; Promarak, V., Multi-triphenylamine-substituted carbazoles: synthesis, characterization, properties and applications as hole-transporting materials, *Tetrahedron Letters*, 2013, **54**, 3683-3687.
58. Prachumrak, N.; Namuangruk, S.; Keawin, T.; Jungsuttiwong, S.; Sudyoadsuk, T.; Promarak, V., Synthesis and Characterization of 9-(Fluorene-2-yl)anthracene Derivatives as Efficient Non-Doped Blue Emitters for Organic Light-Emitting Diodes, *European Journal of Organic Chemistry*, 2013, **2013**, **18**, 3825-3834.
59. Sirithip, K.; Morada, S.; Namuangruk, S.; Keawin, T.; Jungsuttiwong, S.; Sudyoadsuk, T.; Promarak, V., Synthesis and characterization of β -pyrrolic functionalized porphyrins as sensitizers for dye-sensitized solar cells, *Tetrahedron Letters*, 2013, **54**, 2435-2439.
60. Khanasa T., Prachumrak, N., Rattanawan R., Jungsuttiwong S., Kaewin T., Sudyoadsuk T., Tuntulani T., Promarak V. Efficient Solution Processed Non-doped Red Emitter Based on Carbazole-triphenylamine End-capped Di(thiophen-2-yl)benzothiadiazole for Pure Red Organic Light-emitting Diode, *Chemical Communications*, 2013, **49**, 3401-3403.
61. Khanasa T., Jantasing N., Morada S., Leesakul N., Tarsang R., Namuangruk S., Kaewin T., Jungsuttiwong S., Sudyoadsuk T., Promarak V. Synthesis and Characterization of 2D-D-p-A-Type Organic Dyes Bearing

- Bis(3,6-di-tert-butylcarbazol-9-ylphenyl)aniline as Donor Moiety for Dye-Sensitized Solar Cells, *European Journal of Organic Chemistry*, 2013, **13**, 2608-2620.
62. Jungsuttiwong, S.; Tarsang, R.; Sudyoadsuk, T.; Promarak, V.; Khongpracha, P.; Namuangruk, S. Theoretical Study on Novel Double Donor-based Dyes used in High Efficient Dye-sensitized Solar Cells: The Application of TDDFT Study to The Electron Injection Process, *Organic Electronics*, 2013, **14**(3), 711-722.

บทความสำหรับการเผยแพร่

Kunaseth, M.; Poldorn, P.; Junkeaw, A.; Meeprasert, J.; Rungnim, C.; Namuangruk, S.; Kungwan, N.; Inntam, C.; Jungsuttiwong, S. DFT study of volatile organic compounds adsorption on transition metal deposited graphene *Applied Surface Science*, 2017, 396, 1712–1718.



Full Length Article

A DFT study of volatile organic compounds adsorption on transition metal deposited graphene



Manaschai Kunaseth^{a,*}, Preeyaporn Poldorn^b, Anchalee Junkeaw^a, Jittima Meeprasert^a, Chompoonut Rungnim^a, Supawadee Namuangrak^a, Nawee Kungwan^c, Chan Inntam^b, Siriporn Jungsuttiwong^{b,*}

^a Nanoscale Simulation Laboratory, National Nanotechnology Center (NANOTEC), National Science and Technology Development Agency (NSTDA), Pathum Thani, 12120, Thailand

^b Department of Chemistry and Center of Excellence for Innovation in Chemistry, Faculty of Science, Ubon Ratchathani University, Ubon Ratchathani, 34190, Thailand

^c Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 September 2016

Received in revised form

25 November 2016

Accepted 30 November 2016

Available online 2 December 2016

Keywords:

Volatile organic compounds

Single-vacancy defective graphene

DFT

Transition metal

ABSTRACT

Recently, elevated global emission of volatile organic compounds (VOCs) was associated to the acceleration and increasing severity of climate change worldwide. In this work, we investigated the performance of VOCs removal via modified carbon-based adsorbent using density functional theory. Here, four transition metals (TMs) including Pd, Pt, Ag, and Au were deposited onto single-vacancy defective graphene (SDG) surface to increase the adsorption efficiency. Five prototypical VOCs including benzene, furan, pyrrole, pyridine, and thiophene were used to study the adsorption capability of metal-deposited graphene adsorbent. Calculation results revealed that Pd, Pt, Au, and Ag atoms and nanoclusters bind strongly onto the SDG surface. In this study, benzene, furan and pyrrole bind in the π -interaction mode using delocalized π -electron in aromatic ring, while pyridine and thiophene favor X-interaction mode, donating lone pair electron from heteroatom. In terms of adsorption, pyridine VOC adsorption strengths to the TM-cluster doped SDG surfaces are Pt_4 (-2.11 eV) > Pd_4 (-2.05 eV) > Ag_4 (-1.53 eV) > Au_4 (-1.87 eV). Our findings indicate that TM-doped SDG is a suitable adsorbent material for VOC removal. In addition, partial density of states analysis suggests that benzene, furan, and pyrrole interactions with TM cluster are based on p -orbitals of carbon atoms, while pyridine and thiophene interactions are facilitated by hybridized sp^2 -orbitals of heteroatoms. This work provides a key insight into the fundamentals of VOCs adsorption on carbon-based adsorbent.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Volatile organic compounds (VOCs) are organic compounds that evaporate easily at room temperature [1]. These are common air pollutants emitted by the chemical industries [2–4] from solvents and by burning of coal and natural gas fossil fuels [5]. Most VOCs are toxic to human health, and may cause carcinogenic, mutagenic, or teratogenic changes in human [1,4,6–8]. These hazards are common because of widespread VOC emissions in workplace environments. Furthermore, VOCs are responsible for increasing photochemical smog in the urban area when combined with nitro-

gen oxides. This is one of the major factors causing rapid global warming [8–11]. Therefore, removal of VOCs is highly desirable.

There are many techniques available for VOC removal, including combustion, bio-filtration, catalytic oxidation, and adsorption [8,11–14]. Adsorption is well suited for VOC removal because it requires only a simple and low-cost process. There are many reports of toxic gas removal using zeolites [15], activated carbon [3,4,8,16], graphene [17–24], hexagonal boron nitride (h-BN) [25–30], metal organic frameworks (MOF) [3,13], metal-doped metal oxides, and metal adsorbents [5,31,32]. Carbon-based materials such as activated carbons and carbon nanotubes (CNT) have been widely applied as adsorbents because they are highly porous, lightweight, chemically stable, and inexpensive [18,33–36]. However, carbon-based materials have limited adsorption efficiencies without modification.

* Corresponding authors.

E-mail addresses: manaschai@nanotec.or.th (M. Kunaseth), siriporn.j@ubu.ac.th (S. Jungsuttiwong).

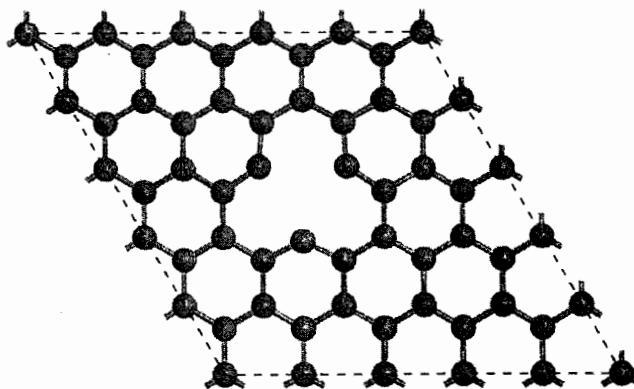


Fig. 1. shows the optimized structure of the SDG surface, comprising of 49 carbon atoms.

Transition metal (TM) doped carbon-based materials such as activated carbon and CNTs are noted for their highly efficient adsorption capability [13,18,37–46]. Defects such as monovacancy and divacancy in graphene were reported to increase the binding strength of doped TM on carbon-based adsorbents [16,47–50]. In terms of VOCs adsorption, previous studies reported the decent adsorption of cyclic VOCs on TM surfaces such as Pd, Pt, and Au [32,51–54]. Although TM surface demonstrates high adsorptive property toward VOCs removal, they are expensive and cost-inefficient to be used as adsorbent in the large scale. Metal-carbon composites offer a good synergy for adsorptive performance: high adsorption capability from TM and large surface areas of the carbon enhance the dispersion of deposited metal clusters. In addition, carbon composite materials are relatively inexpensive compared to the pure TM-based adsorbent. However, the adsorption strength of a particular VOC was varied on different TM surfaces. To the best of our knowledge, there are no reports that compare adsorption efficiency of organocyclic VOCs on TM decorated single-vacancy graphene.

The aim of this work is to investigate the adsorption of organocyclic compounds: benzene, pyrrole, furan, furan, and thiophene, which are common prototypical VOCs, on TM doped single-vacancy defective graphene (SDG). We compare the ability of each adsorbent material to adsorb these VOCs based on density functional theory (DFT) calculations. We studied the binding energy of TM_n ($n = 1, 4$) clusters deposited on an SDG surface to determine the binding strength of the TM_n cluster to the graphene defect. Furthermore, we investigated the partial density of states (PDOS) to understand the VOC adsorption characteristics. This work is expected to provide insight into the fundamentals of VOCs adsorption on TM-doped carbon-based adsorbent.

2. Computational methods

Geometry optimizations were performed using density functional theory (DFT) via the Dmol³ program in Material Studio 5.5 [55,56]. The electron exchange-correlation function within

the generalized gradient approximation of Perdew-Wang functional (PW91) [57,58] with Ortmann, Bechstedt, and Schmidt [45] (OBS) dispersion correction was used. A double-numerical basis set was employed with the polarization function (DNP) using real-space cutoff radius of 4.1 Å, and wavefunctions smearing energy of 0.005 Ha. The $7 \times 7 \times 1$ k-points grid based on Monkhorst-Pack mesh generation was used to simplify the Brillouin zone. The energy results throughout this work are converged within the aforementioned k-point grids and real-space cutoff radius. The core electrons were treated using the effective core potential [59–61] which have been widely used to represent the graphene doped metal system [47,62,63]. The contribution of zero-points energy (ZPE) was expected to be negligible [45] therefore it was not considered in this study.

Pristine graphene surface was created from 5×5 optimized graphite unit cells, resulting in a hexagonal super cell with lattice constant of $a = 12.3\text{ \AA}$ and $b = 12.3\text{ \AA}$ (50 carbon atoms). To avoid interaction of the periodic images, vacuum space was added in the z direction such that the lattice constant $c = 30.0\text{ \AA}$. The convergence criteria applied for geometry optimization is enforced to $2.00 \times 10^{-5}\text{ Ha}$ for energy, 0.004 Ha/\AA for force, and 0.005 \AA for maximum displacement. Single vacancy defective graphene (SDG) was prepared by removing one carbon atom from the pristine graphene.

Fig. 1 shows the top view of the optimized SDG surface structure with gray spheres represent carbon atoms. The binding energy (E_b) of a TM atom or a TM_n cluster deposition on the SDG surface is given by:

$$E_b = E_{(\text{TM}_n/\text{SDG})} - E_{(\text{SDG})} - E_{(\text{TM}_n)},$$

where n represents the number of atoms in a cluster, and $E_{\text{TM}/\text{SDG}}$, E_{SDG} , and E_{TM} represent the energy of the TM-doped SDG surface, the energy of optimized SDG, and the energy of TM atoms or of the TM cluster in the gas phase, respectively.

The adsorption energy (E_{ads}) is

$$E_{\text{ads}} = E_{(\text{VOC-TM}_n/\text{SDG})} - E_{(\text{TM}_n/\text{SDG})} - E_{(\text{VOC})},$$

where $E_{\text{VOC-TM/SDG}}$ and E_{VOC} represent the energy of VOC adsorbed on TM-doped SDG, and isolated VOC molecule, respectively. Note that the more negative adsorption energy refers to the stronger adsorption strength. In this study, we investigated the adsorptions of benzene, furan, pyrrole, pyridine and thiophene VOCs on the TM-doped SDG surface (Fig. 2(a–e)) as prototypical examples of aromatic, organo-oxygen, organo-nitrogen and organo-sulfur compounds.

3. Results and discussion

3.1. Transition metal deposition onto SDG

3.1.1. TM atom deposition onto SDG

To find the most suitable adsorbent for VOCs adsorption, we investigated the binding of TM atoms on SDG by deposition of a single atom of each of the TM species (Pd, Pt, Au, and Ag) at the vacancy site of the SDG surface. Our result suggests that the TM

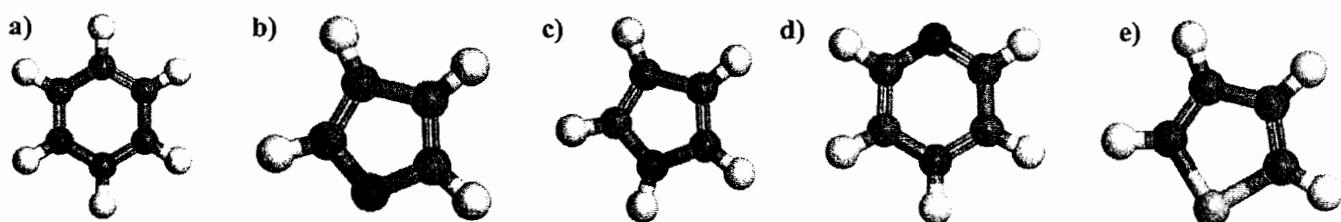


Fig. 2. Structure of VOCs used in this study: (a) benzene (b) furan (c) pyrrole (d) pyridine (e) thiophene.

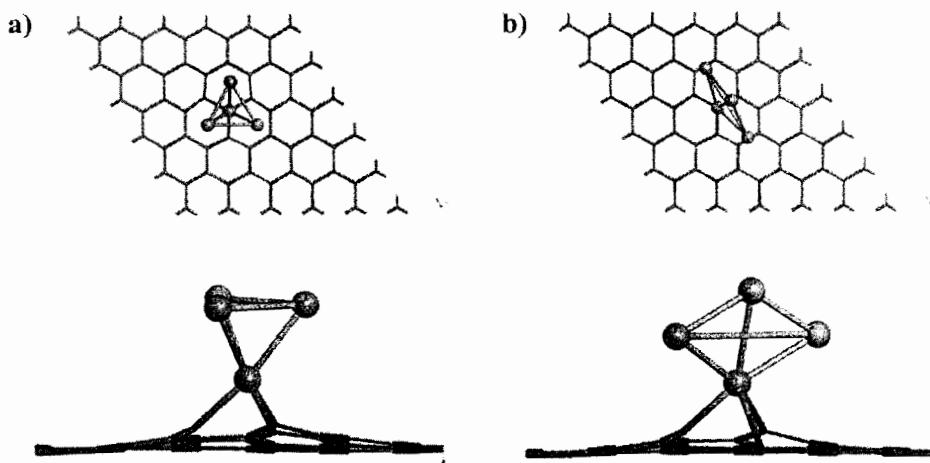


Fig. 3. Top and side views of the geometry of a TM tetramer cluster on SDG for (a) type A cluster (tetrahedral) and (b) type B cluster (square planar).

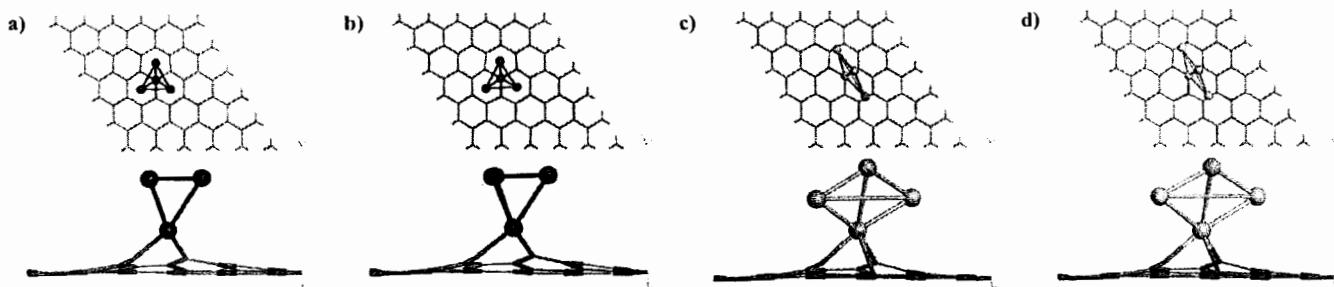


Fig. 4. Optimized stable geometries and binding energies for tetramer TM clusters on SDG (a) Pd₄-A, (b) Pt₄-A, (c) Ag₄-B and (d) Au₄-B cluster.

Table 1
Binding energy of TM atom and cluster on SDG.

TM type	Pd		Pt		Ag		Au	
	E _b (eV)	Bond length Pd-C (Å)	E _b (eV)	Bond length Pt-C (Å)	E _b (eV)	Bond length Ag-C (Å)	E _b (eV)	Bond length Au-C (Å)
atom	-5.55	1.951	-6.89	1.957	-1.98	2.093	-2.33	2.270
cluster A: Tetrahedral (per TM atom)	-5.82 (-1.46)	1.964	-7.83 (-1.96)	1.970	-2.55 (-0.64)	2.093	-3.24 (-0.81)	2.061
cluster B: Square planar (per TM atom)	-4.89 (-1.22)	1.951	-5.30 (-1.33)	1.960	-3.17 (-0.79)	2.109	-3.24 (-0.81)	2.066

atoms form bonds with three adjacent carbon atoms at the vacancy site. Each TM atom has an atomic radius that is greater than that of carbon, and thus, the TM atom is displaced outward from the graphene surface (see Fig. S1). The average interatomic distances between TM atoms and the three neighboring carbon atoms are 1.95 (Pd), 1.96 (Pt), 2.09 (Au), and 2.27 (Ag) Å respectively, which is in agreement with the previous studies. The calculated binding energies for the TM atoms on SDG are -5.45, -6.85, -2.33, and -1.98 eV for Pd, Pt, Au, and Ag atoms, respectively (see Table 1). These large negative values suggest that TM atom binds strongly at the vacancy site of SDG and the values are consistent with previously studies [3,16,18,41–44,47,48,64]. Binding energy per TM atom for TM cluster A and B are shown in parenthesis.

Table 1 Comparison of binding energies for individual TM atoms and of tetrahedral and square planar clusters adsorbed to SDG.

3.1.2. TM-cluster deposition on SDG

In this section, we investigated the binding of TM cluster type A (tetrahedral geometry; see Fig. 3(a)) and TM cluster type B (square planar geometry; see Fig. 3(b)) of Pd₄, Pt₄, Au₄ and Ag₄ on the SDG surface. The results show that tetrahedral (type A)

is the most stable binding mode for Pd₄ and Pt₄ on SDG surface (Fig. 4(a)–(b)), while square planar configuration (type B) is the most stable binding on SDG for Au₄ and Ag₄ (Fig. 4(c)–(d)). Binding energy of the most stable for each TM clusters is as the following order: Au₄-B (-8.73 eV) > Pt₄-A (-7.83 eV) > Ag₄-B (-7.04 eV) > Pd₄-A (-5.82 eV). Note that E_b in our calculation are in agreement with the previous studies [3,16,47]. This large magnitude of E_b indicates that TM tetramer clusters form stable adducts with the SDG. Consequently, this prevents TM cluster aggregation such that the clusters are well dispersed on the SDG surface. In addition, the TM cluster binds on the SDG stronger than that of individual TM atoms. Therefore, we utilized the most stable configuration of each TM cluster in the study of VOCs adsorption hereinafter, which are Pd₄-A, Pt₄-A, Au₄-B, and Ag₄-B.

3.2. VOCs adsorption on TM cluster-doped SDG surface

In this section, we investigated VOC adsorption on TM-deposited SDG. In order to cover most possible adsorption configurations, two VOC orientations are considered for each VOC in the adsorption study, which are (1) VOC molecule is parallel to



Fig. 5. Side view of VOC initial configurations (a) parallel and (b) perpendicular to the TM tetramer cluster of the TM-doped SDG surface.

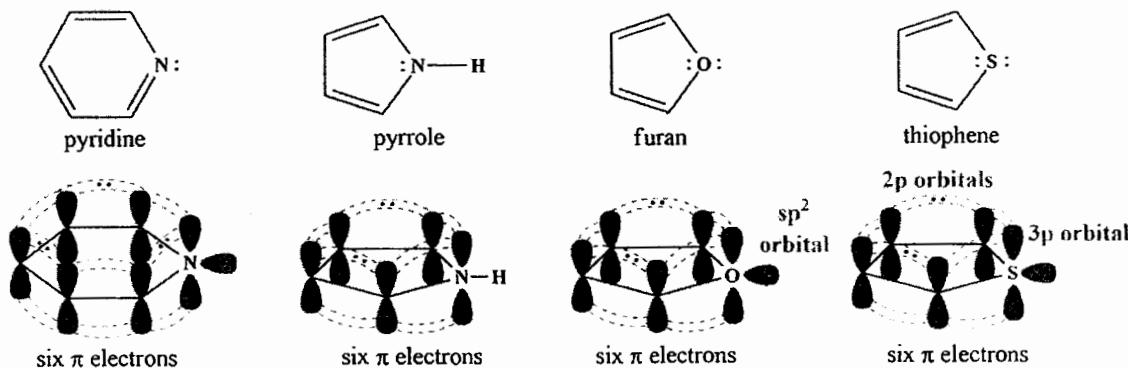


Fig. 6. Delocalized six π -electrons of aromatic heterocyclic compounds.

Table 2
Adsorption energy of VOCs on TM cluster doped SDG.

VOC	Pd ₄ -A		Pt ₄ -A		Ag ₄ -B		Au ₄ -B					
	E_{ads} (eV)	Bond length (Å)		E_{ads} (eV)	Bond length (Å)		E_{ads} (eV)	Bond length (Å)				
		Pd-C	Pd-X		Pt-C	Pt-X		Ag-C	Ag-X	Au-C	Au-X	
Benzene	-1.43	2.170		-1.93	2.101		-0.92	2.507		-1.29	2.278	
Furan	-1.20	2.083	2.896	-1.28	2.129	3.016	-1.02	2.443	3.184	-0.76	3.444	3.666
Pyrrole	-1.48	2.242	3.109	-1.38	2.077	3.014	-1.22	2.494	3.296	-1.30	2.198	3.043
Thiophene	-1.91	2.177	2.316	-2.06	3.566	2.222	-0.85	3.277	3.277	-0.69	3.398	2.390
Pyridine	-2.05	3.031	2.112	-2.11	2.978	2.061	-1.53	2.227	2.227	-1.87	3.052	2.144

the SDG surface; and (2) VOC molecule is perpendicular to the SDG surface. In the case of parallel adsorption, we placed VOC molecule in a position that maximize π -interaction of VOC and TM, see Fig. 5(a). In the case of the perpendicular adsorption, the interaction between heteroatom and TM was arranged when possible; see Fig. 5(b).

We investigated the adsorption of benzene, furan, thiophene, pyrrole, and thiophene VOCs on to TM-doped SDG, both TM atom (Fig. S2-S5) and tetramer TM clusters (TM = Pd₄-B, Pt₄-A, Au₄-B, and Ag₄-B) (Fig. S6-S9) as adsorbents. Adsorption energies of VOC/TM atom-doped SDG surface fall in the range -0.94 to -2.23 eV (Table S1). VOCs have stronger interactions with TM-cluster doped SDG than they do with single TM atoms on SDG. Decreasing adsorption strength is in order of Pt₄-A > Pd₄-A > Au₄-B > Ag₄-B. The VOCs adsorption energies are listed in Table 2. Our calculation results reveal two main adsorption modes, **π -interaction (π -Int)** which π -bond of VOC ring coordinating with the TM cluster on SDG, and **X-interaction (X-Int)**, VOCs binding to the TM cluster via their heteroatom [17,18]. VOCs on both TM atom and TM cluster doped SDG surface performed similar trend of adsorption mode, therefore we discuss only the case of TM cluster doped SDG surface.

Considering aromatic five-membered heterocyclic compounds (pyrrole, furan, and thiophene) containing delocalized electron pairs, in which the heteroatom has at least one pair of non-bonding valence shell electrons. In these planar compounds, each het-

eroatom is sp^2 hybridized and its un-hybridized 2p orbital (3p for S) is part of a closed loop of five 2p (3p for S) orbital (Fig. 6).

In case of furan and thiophene, one unshared pair of electrons of heteroatom lies in un-hybridized 2p orbital and is a part of the π system, 6 π -electrons involving all five atoms of the ring, 4 from the two double bonds and 2 from the heteroatom, thus satisfying the Hückel Rule. The sp^2 hybrid orbital of hetero atom carrying the other unshared pair of electron is perpendicular to the plane of p-orbital and does not participate in delocalization. In pyrrole, unshared pair electron from N participates in aromaticity, there is no lone pair electron in sp^2 hybrid orbital.

Interestingly, furan and thiophene supposed to bind on the surface via X-Int using the lone pair electron in sp^2 hybrid orbital. However, moving down the group in periodic table increases nucleophilicity, hence, O atom donates its lone pair electron more difficult than S atom. Furthermore, the resonance energy is dependent on the heteroatom electronegativity, as electronegativity decreases, the resonance energy increases, furan (16 kcal/mol) < thiophene (29 kcal/mol). Therefore O atom donates π -electron significantly easier than S atom, therefore furan prefer to adsorb on surface using π -electron rather than lone pair electron. In pyridine, six-membered heterocyclic compounds, the double bonds are shifted via resonance without involving the lone pair electron on N atom, so this lone pair electron is not contributed to the π system and favor to be donated.

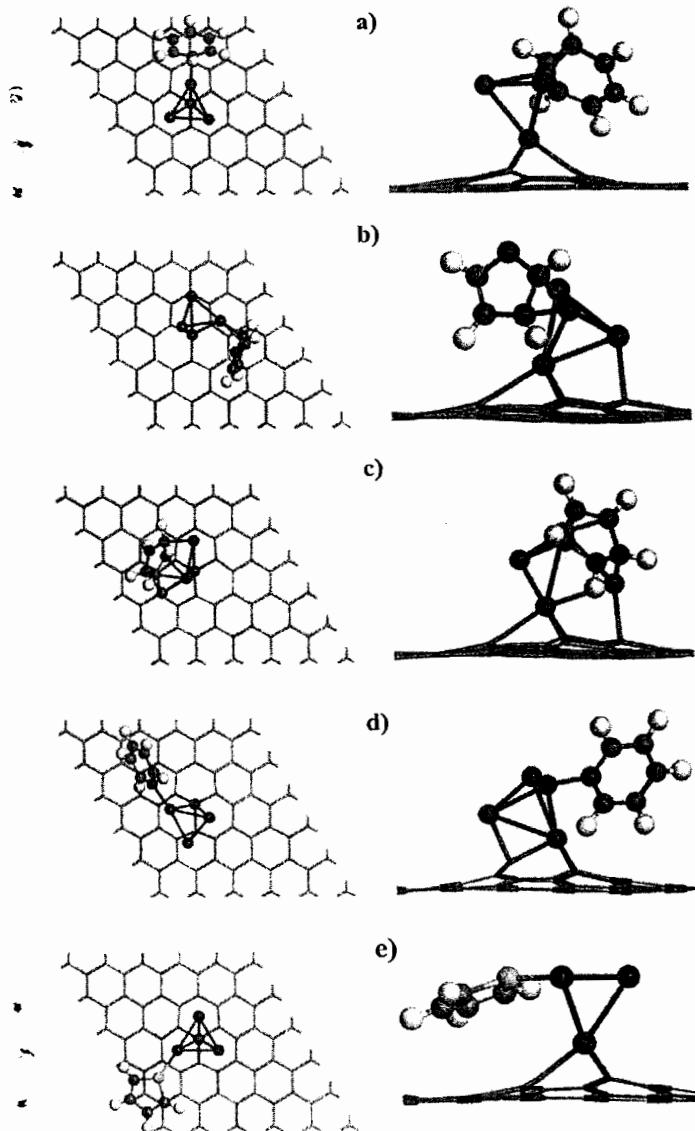


Fig. 7. VOCs adsorption on TM-cluster doped SDG (a) benzene, (b) furan (c) pyrrole (d) pyridine and (e) thiophene. Gray, blue, red, light blue, yellow, and white spheres represent C, N, O, TM, S, and H atoms, respectively. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

In this study, Benzene, furan and pyrrole bind in the π -Int mode. See Fig. 7(a–c). By contrast, pyridine and thiophene favor X-Int ligation, binding to the TM cluster adsorbed to the SDG surface via their ring heteroatom [31,32], see Fig. 7(d–e), suggestive of large adsorption energies for pyridine and thiophene on the TM-cluster doped SDG surface, in good agreement with other simulation reports [65]. The large negative adsorption energy is a consequence of strong interactions between the VOC adsorbate and the TM-doped SDG adsorbent. The adsorption energy is calculated to be greater than -0.76 eV. In addition, we found that pyridine adsorbs well on all TM-cluster doped SDG adsorbents, especially for Pt₄-A doped SDG, which has the greatest adsorption energy of -2.11 eV (Table 2).

TM atom-doped SDG is suitable as an adsorbent for VOC removal because of its large negative adsorption energy for these species with having established strong adsorption of the VOC on the TM-graphene composite. However, adsorbent regeneration can be accomplished via applying external electric fields weaken or alter the adsorption of molecule on the surface [66–70] which might be a

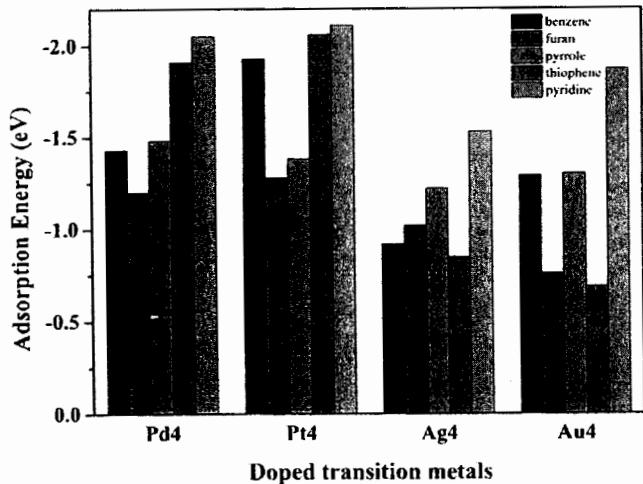


Fig. 8. The adsorption energies of VOCs on all TM-cluster decorated SDG adsorbents.

plausible mean for reusability. Our findings suggest that TM atom-doped SDG materials are suitable as adsorbents for VOC adsorption.

Fig. 8 shows the adsorption energies for each VOC for all TM-cluster doped SDG adsorbents. The adsorption of these VOCs on Pd₄-A and Pt₄-B-doped SDG occur by a chemisorption process, as evidenced by the formation of bonds between ring carbon and TM atoms in the TM cluster. Formation of C-TM bonds occurs when aromatic compounds are chemically adsorbed to metal surfaces or metal clusters. Adsorption of VOCs on Ag₄-B and Au₄-B-doped SDG occurs by a physisorption process. These findings are in good agreement with previous reports [4].

3.3. Partial density of states analysis

In this section, partial density of states (PDOS) for VOC adsorption on the TM-SDG was analyzed to investigate the VOC interactions with TM clusters. Here, the most stable adsorption mode, TM species, and TM cluster type were chosen according to the result in section 3.3.2. Note that the Hubbard correction is not considered in the PDOS analysis. Fig. 9(a)–(e) show PDOS plots of interacting carbon atoms or heteroatom depends on the interaction type of VOC versus the TM cluster. For VOCs with the most stable adsorption based on π -Int (i.e. benzene, furan, and pyrrole), PDOS of carbon's s- and p-orbitals are plotted against d orbitals of TM cluster (Fig. 9(a)–(c)). On the other hand, for VOCs with the most stable adsorption based on X-Int (i.e. pyridine and thiophene), PDOS of heteroatom's sp-orbitals are plotted against the d orbitals of TM cluster (Fig. 9(d)–(e)).

The PDOS of π -Int VOCs indicate that the d-band of TM cluster couples with the carbon p-band in benzene, furan, and pyrrole. Three overlapping peaks of C's p-orbitals in benzene and d-band of Pt are presented at -3.50 , -1.03 , and 0.02 eV (see Fig. 9(a)). Fig. 9(b)–(c) show each two coupling peaks of TM's d orbitals and C's p orbitals in furan (-2.21 and 0.00 eV) and pyrrole (-1.40 and -0.02 eV), respectively. In addition, there is no simultaneous s and p peaks overlap with d-band in Fig. 9(a)–(c), confirming that the interaction of π -Int VOCs are based on p orbitals rather than hybrid sp² orbitals.

In contrast, PDOS of X-Int VOCs (pyridine and thiophene) suggest that d orbitals of TM cluster bonds to sp²-orbitals of heteroatom. In Fig. 9(d), PDOS of pyridine adsorption shows three overlapping points of N s and p orbitals and d orbitals of Pt cluster at -1.00 and 0.01 eV. Likewise, PDOS of thiophene indicates two overlapping peaks between s and p orbitals of S and d orbitals of

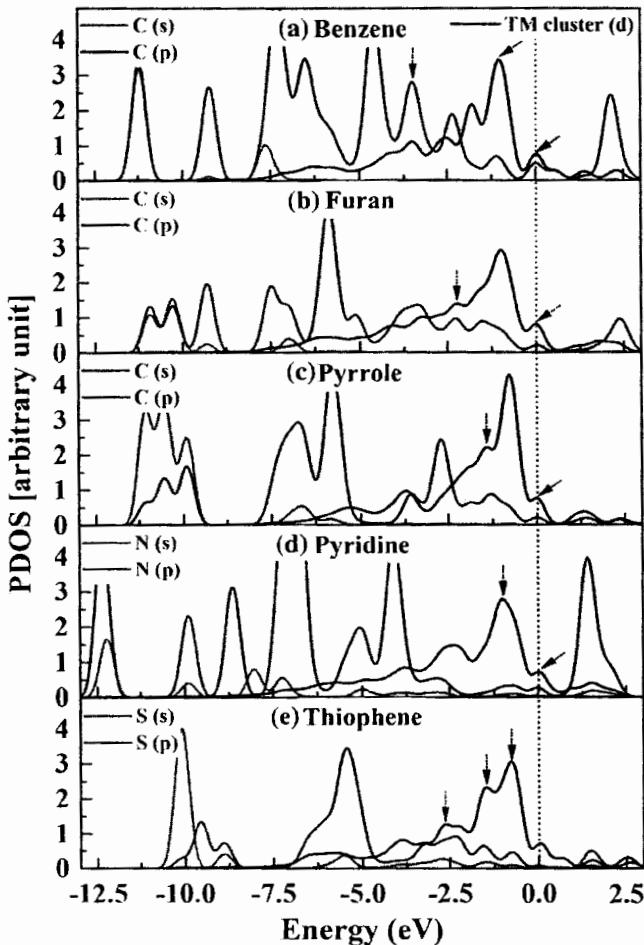


Fig. 9. Partial density of states (PDOS) of the most stable VOC adsorption on TM-doped SDG for (a) benzene (b) furan (c) pyrrole (d) pyridine (e) thiophene. Arrows indicate interactions between TM and VOCs. (For interpretation of the references to colour in the text, the reader is referred to the web version of this article.)

Pt cluster at -1.46 and 0.06 eV , see Fig. 9(e). In addition, a coupling between s orbitals of S and d orbitals of Pt is also observed at -2.71 eV (red arrow).

4. Conclusion

In this study, we performed periodic DFT calculations to investigate the adsorption of five cyclic compounds VOCs, which are benzene, furan, pyrrole, pyridine, and thiophene, on TM-doped SDG surfaces. The large binding energy of TM deposited on SDG suggests that TM atom and TM nanocluster bind strongly on the SDG surface. In terms of VOCs adsorption, Pt cluster deposited on SDG is the most suitable as a VOC adsorbent since the adsorption since the adsorption. Each VOC adsorbs strongly to the TM-cluster-deposited SDG, particularly to the Pt₄-A doped SDG. Benzene, furan and pyrrole bind in the π -Int mode, while pyridine and thiophene favor X-Int ligation. Our work contributes to the understanding the adsorption of VOCs on SDG surfaces. Pt4-A-doped SDG is a suitable candidate for VOCs removal. In addition, density of states analysis suggests that benzene, furan, and pyrrole interactions with TM cluster are based on p-orbitals of carbon atoms, while pyridine and thiophene interactions are facilitated by hybridized sp^2 -orbitals of heteroatoms. This work provides a key insight into the fundamentals of VOCs adsorption on carbon-based adsorbent.

Acknowledgments

The authors would like to thank the Department of Chemistry, Faculty of Science, Ubon Ratchathani University, National e-Science Infrastructure Consortium, and NANOTEC for their provision of computing resources. Financial support from the Young Scientist and Technologist Program, NSTDA (YSTP: SP58-826) is gratefully acknowledged.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.238>.

References

- [1] M.S. Kamal, S.A. Razzak, M.M. Hossain, Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) – a review, *Atmos. Environ.* 140 (2016) 117–134.
- [2] C.C. Brunchi, J.M. Castillo Sanchez, A.J. Stankiewicz, H.J. Kramer, T.J. Vlugt, Adsorption of volatile organic compounds, experimental and theoretical study, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 16697–16708.
- [3] A. Junkaew, C. Rungrim, M. Kunaseth, R. Arroyave, V. Promarak, N. Kungwan, S. Namuangruk, Metal cluster-deposited grapheme as an adsorptive material for m-xylene, *New J. Chem.* 39 (2015) 9650–9658.
- [4] K.-J. Kim, C.-S. Kang, Y.-J. You, M.-C. Chung, M.-W. Woo, W.-J. Jeong, N.-C. Park, H.-G. Ahn, Adsorption-desorption characteristics of VOCs over impregnated activated carbons, *Catal. Today* 111 (2006) 223–228.
- [5] N.A. Khan, Z. Hasan, S.H. Jhung, Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): a review, *J. Hazard. Mater.* 244 (2013) 444–456.
- [6] R.M. Alberici, P.W. Jardim, Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide, *Appl. Catal. B: Environ.* 14 (1997) 55–68.
- [7] S.A. Carabineiro, D.T. Thompson, Catalytic applications for gold nanotechnology, in: *Nanocatalysis*, Springer, 2007, pp. 377–489.
- [8] S. Wang, H. Ang, M.O. Tade, Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: state of the art, *Environ. Int.* 33 (2007) 694–705.
- [9] B.J. Finlayson-Pitts, J.N. Pitts, Tropospheric air pollution: ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons, and particles, *Science* 276 (1997) 1045–1051.
- [10] P. Yang, L. Wang, Q. Wu, Z. Chen, X. Lin, A method for determination of glucose by an amperometric bienzyme biosensor based on silver nanocubes modified Au electrode, *Sens. Actuators B* 194 (2014) 71–78.
- [11] L. Zou, Y. Luo, M. Hooper, E. Hu, Removal of VOCs by photocatalysis process using adsorption enhanced TiO₂–SiO₂ catalyst, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 45 (2006) 959–964.
- [12] F.I. Khan, A.K. Ghoshal, Removal of volatile organic compounds from polluted air, *J. Loss Prev. Process Ind.* 13 (2000) 527–545.
- [13] C.-Y. Lu, M.-Y. Wey, Simultaneous removal of VOC and NO by activated carbon impregnated with transition metal catalysts in combustion flue gas, *Fuel Process. Technol.* 88 (2007) 557–567.
- [14] S. Wang, L. Zhang, C. Long, A. Li, Enhanced adsorption and desorption of VOCs vapor on novel micro-mesoporous polymeric adsorbents, *J. Colloid Interface Sci.* 428 (2014) 185–190.
- [15] E. Gürvenc, M.G.K. Abunbay, Adsorption of methyl tertiary butyl ether and trichloroethylene in MFI-type zeolites, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 21836–21843.
- [16] Ramos-Castillo, J. Reveles, R. Zope, R. de Coss, Palladium clusters supported on graphene monovacancies for hydrogen storage, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 8402–8409.
- [17] J. Dai, J. Yuan, P. Giannozzi, Gas adsorption on graphene doped with B, N, Al, and S: a theoretical study, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 232105.
- [18] L. Hu, X. Hu, X. Wu, C. Du, Y. Dai, J. Deng, Density functional calculation of transition metal adatom adsorption on graphene, *Physica B* 405 (2010) 3337–3341.
- [19] G. Lee, B. Lee, J. Kim, K. Cho, Ozone adsorption on graphene: ab initio study and experimental validation, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 14225–14229.
- [20] O. Leenaerts, B. Partoens, F. Peeters, Adsorption of H₂O, NH₃, CO, N₂O, and NO on graphene: a first-principles study, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 125416.
- [21] A.K. Mishra, S. Ramaprabhu, Carbon dioxide adsorption in graphene sheets, *AIPI Adv.* 1 (2011) 032152.
- [22] Y. Peng, J. Li, Ammonia adsorption on graphene and graphene oxide: a first-principles study, *Front. Environ. Sci. Eng.* 7 (2013) 403–411.
- [23] S. Sharma, A. Verma, A theoretical study of H₂S adsorption on graphene doped with B, Al and Ga, *Physica B* 427 (2013) 12–16.
- [24] C. Thierfelder, M. Witte, S. Blankenburg, E. Rauls, W. Schmidt, Methane adsorption on graphene from first principles including dispersion interaction, *Surf. Sci.* 605 (2011) 746–749.
- [25] R. Baierle, T. Schmidt, A. Fazzio, Adsorption of CO and NO molecules on carbon doped boron nitride nanotubes, *Solid State Commun.* 142 (2007) 49–53.

- [26] M.D. Ganji, A. Mirnejad, A. Najafi, Theoretical investigation of methane adsorption onto boron nitride and carbon nanotubes, *Technol. Adv. Mater.* 11 (4) (2010) 045001.
- [27] S.-I. Jhi, Y.-K. Kwon, Hydrogen adsorption on boron nitride nanotubes: a path to room-temperature hydrogen storage, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 245407.
- [28] X. Wu, J. Yang, X.C. Zeng, Adsorption of hydrogen molecules on the platinum-doped boron nitride nanotubes, *J. Chem. Phys.* 125 (2006) 044704.
- [29] X. Wu, X.C. Zeng, Adsorption of transition-metal atoms on boron nitride nanotube: a density-functional study, *J. Chem. Phys.* 125 (2006) 044711.
- [30] Y. Xie, Y.-P. Huo, J.-M. Zhang, First-principles study of CO and NO adsorption on transition metals doped (8,0) boron nitride nanotube, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 6391–6397.
- [31] A.S. Hussain, B.J. Tatarchuk, Mechanism of hydrocarbon fuel desulfurization using Ag/TiO₂–Al₂O₃ adsorbent, *Fuel Process. Technol.* 126 (2014) 233–242.
- [32] A.S. Hussain, M.L. McKee, J.M. Heinzel, X. Sun, B.J. Tatarchuk, Density functional theory study of organosulfur selective adsorption on Ag-TiO₂ adsorbents, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 14938–14947.
- [33] S. Jungsuttiwong, Y. Wongnongwa, S. Namuangruk, N. Kungwan, V. Promarak, M. Kunaseth, Density functional theory study of elemental mercury adsorption on boron doped graphene surface decorated by transition metals, *Appl. Surf. Sci.* 362 (2016) 140–145.
- [34] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.A. Dubonos, I. Grigorieva, A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science* 306 (2004) 666–669.
- [35] H.C. Schniepp, J.-L. Li, M.J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D.H. Adamson, R.K. Prud'homme, R. Car, D.A. Saville, I.A. Aksay, Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 8535–8539.
- [36] A.D. Luz, S.M.d.A. Guelli Ulson de Souza, C. da Luz, R.V.d.P. Rezende, A.n.A. Ulson de Souza, Multicomponent adsorption and desorption of BTX compounds using coconut shell activated carbon: experiments, mathematical modeling, and numerical simulation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 7896–7911.
- [37] G. Giovannetti, P. Khomyakov, G. Brocks, V.v. Karpan, J. Van den Brink, P. Kelly, Doping graphene with metal contacts, *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008) 026803.
- [38] J. Li, T. Furuta, H. Goto, T. Ohashi, Y. Fujiwara, S. Yip, Theoretical evaluation of hydrogen storage capacity in pure carbon nanostructures, *J. Chem. Phys.* 119 (2003) 2376–2385.
- [39] K. Nakada, A. Ishii, Migration of adatom adsorption on graphene using DFT calculation, *Solid State Commun.* 151 (2011) 13–16.
- [40] I. Lépez-Corral, F. Germán, M. Volpe, G. Brizuela, A. Juan, Tight-binding study of hydrogen adsorption on palladium decorated graphene and carbon nanotubes, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 2377–2384.
- [41] H. Widjaja, Z.-T. Jiang, M. Altarawneh, C.-Y. Yin, B.-M. Goh, N. Mondinos, A. Amri, B.Z. Dlugogorski, Double-sided F and Cl adsorptions on graphene at various atomic ratios: geometric, orientation and electronic structure aspects, *Appl. Surf. Sci.* 373 (2016) 65–72.
- [42] H. Widjaja, M. Altarawneh, Z.-T. Jiang, Trends of elemental adsorption on graphene, *Can. J. Phys.* 94 (2016) 437–447.
- [43] H. Widjaja, M. Altarawneh, Z.-T. Jiang, C.-Y. Yin, B.-M. Goh, N. Mondinos, B.Z. Dlugogorski, Geometrical and orientational investigations on the electronic structure of graphene with adsorbed aluminium or silicon, *Mater. Des.* 89 (2016) 27–35.
- [44] H. Widjaja, Z.-T. Jiang, M. Altarawneh, C.-Y. Yin, B.-M. Goh, N. Mondinos, B.Z. Dlugogorski, Towards a better understanding of the geometrical and orientational aspects of the electronic structure of halogens (F–I) adsorption on graphene, *Appl. Surf. Sci.* 356 (2015) 370–377.
- [45] R. Gholizadeh, Y.-X. Yu, N₂O + CO reaction over Si- and Se-doped graphenes: an ab initio DFT study, *Appl. Surf. Sci.* 357 (Part A) (2015) 1187–1195.
- [46] M.D. Esrafil, F. Sharifi, P. Nematollahi, Al- or Si-decorated graphene oxide: a favorable metal-free catalyst for the N₂O reduction, *Appl. Surf. Sci.* 387 (2016) 454–460.
- [47] M. Kunaseth, T. Mudchimo, S. Namuangruk, N. Kungwan, V. Promarak, S. Jungsuttiwong, A DFT study of arsine adsorption on palladium doped graphene: effects of palladium cluster size, *Appl. Surf. Sci.* 367 (2016) 552–558.
- [48] Y.-H. Lu, M. Zhou, C. Zhang, Y.-P. Feng, Metal-embedded graphene: a possible catalyst with high activity, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 20156–20160.
- [49] L. Ma, J.-M. Zhang, K.-W. Xu, V. Ji, Hydrogen adsorption and storage on palladium-decorated graphene with boron dopants and vacancy defects: a first-principles study, *Physica E* 66 (2015) 40–47.
- [50] A. Krasheninnikov, P. Lehtinen, A.S. Foster, P. Pyykkö, R.M. Nieminen, Embedding transition-metal atoms in graphene: structure, bonding, and magnetism, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 126807.
- [51] M.F.d.M. Cruz, J.W.d.M. Carneiro, D.A. Aranda, M. Bühl, Density functional theory study of benzene adsorption on small Pt and Pd clusters, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 11068–11076.
- [52] P. De Souza, D. Aranda, D.M. Carneiro, D.S. De Oliveira, O. Antunes, F. Passos, Theoretical study on the adsorption of aromatic compounds on platinum clusters, *Int. J. Quantum Chem.* 92 (2003) 400–411.
- [53] A. Bilic, J.R. Reimers, N.S. Hush, Adsorption of pyridine on the gold (111) surface: implications for alligator clips for molecular wires, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 6740–6747.
- [54] S. Jenkins, Aromatic adsorption on metals via first-principles density functional theory, *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, The Royal Society (2009), 2949–2976.
- [55] B. Delley, An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 508–517.
- [56] B. Delley, From molecules to solids with the DMol3 approach, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 7756–7764.
- [57] J.P. Perdew, Y. Wang, Pair-distribution function and its coupling-constant average for the spin-polarized electron gas, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 12947.
- [58] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [59] M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, H. Preuss, Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the first row transition elements, *The Journal of chemical physics* 86 (1987) 866–872.
- [60] A. Berger, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuß, Ab initio energy-adjusted pseudopotentials for elements of groups 13–17, *Mol. Phys.* 80 (1993) 1431–1441.
- [61] T.V. Russo, R.L. Martin, P.J. Hay, A.K. Rappé, Vibrational frequencies of transition metal chloride and oxo compounds using effective core potential analytic second derivatives, *J. Chem. Phys.* 102 (1995) 9315–9321.
- [62] M. Rubes, J. He, P. Nachtigall, O. Bludský, Palladium clusters on graphene support: an ab initio study, *Chem. Phys. Lett.* 646 (2016) 56–63.
- [63] J. Meeprasert, A. Junkaew, C. Rungmim, M. Kunaseth, N. Kungwan, V. Promarak, S. Namuangruk, Capability of defective graphene-supported Pd13 and Ag13 particles for mercury adsorption, *Appl. Surf. Sci.* 364 (2016) 166–175.
- [64] M. Zhou, Y.-H. Lu, Y.-Q. Cai, C. Zhang, Y.-P. Feng, Adsorption of gas molecules on transition metal embedded graphene: a search for high-performance graphene-based catalysts and gas sensors, *Nanotechnology* 22 (2011) 385502.
- [65] J. Zhao, X. Yang, Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review, *Build. Environ.* 38 (2003) 645–654.
- [66] Z.M. Ao, S. Li, Q. Jiang, Correlation of the applied electrical field and CO adsorption/desorption behavior on Al-doped graphene, *Solid State Commun.* 150 (2010) 680–683.
- [67] Y.-A. Lv, G.-L. Zhuang, J.-g. Wang, Y.-b. Jia, Q. Xie, Enhanced role of Al or Ga-doped graphene on the adsorption and dissociation of N₂O under electric field, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 12472–12477.
- [68] J. Ortiz-Medina, F. López-Urías, H. Terrones, F.J. Rodríguez-Nieto, M. Endo, M. Terrones, Differential response of doped defective graphene and dopamine to electric fields: a density functional theory study, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 13972–13978.
- [69] B. Peles-Lemli, D. Kannár, J.C. Nie, H. Li, S. Kunsagi-Maté, Some unexpected behavior of the adsorption of alkali metal ions onto the graphene surface under the effect of external electric field, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 21509–21515.
- [70] Y. Sun, L. Chen, F. Zhang, D. Li, H. Pan, J. Ye, First-principles studies of HF molecule adsorption on intrinsic graphene and Al-doped graphene, *Solid State Commun.* 150 (2010) 1906–1910.

